



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ
I FIZYKI TECHNICZNEJ

mgr inż. Grzegorz Kubicki

ROZPRAWA DOKTORSKA

***Opracowanie technologii wytwarzania powłok
z faz MAX metodą aerosol cold spray***

Promotor: **prof. dr hab. inż. Jarosław Jakubowicz**

Promotor pomocniczy: **dr hab. inż. Dariusz Garbicz**

Dyscyplina: Inżynieria materiałowa

Poznań, 2025

*Chciałbym serdecznie podziękować
wszystkim osobom, które wsparły mnie w trakcie
trwania doktoratu. Cieszę się, że dane jest mi
z Wami pracować i nie zapomnę każdej formy
pomocy, jaką mi udzieliliście.*

*Badania są częścią programu „Doktorat
wdrożeniowy” Ministerstwa Edukacji i Nauki,
realizowanego w latach 2021–2025: numer grantu
DWD/5/0214/2021*

ABSTRACT

MAX phases are a promising material group for high-temperature coating applications. Currently, the search for both MAX phase synthesis and coating techniques suitable for this particular material group is still ongoing. In this work, mechanical alloying and pressureless spark plasma sintering were used to synthesize Cr_2AlC , Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 MAX phases from elementary titanium, chromium, aluminum and graphite in a powder form, obtaining over 98% phase purity. The synthesized powders have been used to fabricate coatings using aerosol cold spray technique. Structural and microstructural analysis indicate successful deposition of dense and crack-free coating without inducing phase changes during the spraying process. The analysis of free- and spark plasma sintered coating's microstructure indicated the increase of interparticle bonding within the coating. The free sintering method resulted in cracking within Ti_3AlC_2 coating, and formation of porosity in Cr_2AlC coating, due to intense diffusion of aluminum towards the carbon steel substrate. Conducted tensile adhesion strength measurements indicate high adhesion strength of the coatings, above 40–60 MPa. Additionally, traverse scratch test indicate beneficial impact of the post-processing on Ti_2AlC and Cr_2AlC coating's adhesive and cohesive strength. Similar effect was obtained for coating's mechanical properties, with the exception of free sintered Cr_2AlC coatings, which increased the porosity as a result of aluminum diffusion leading to formation of Cr_3C_7 and Cr_3C_2 carbides. Conducted wear test using Si_3N_4 counter sample indicate low friction coefficient during room temperature tests. With the increase of the wear test's temperature, friction coefficient increases to 0.5–0.8 and volumetric wear rate decreases. High-temperature oxidation tests confirm the formation of alumina and transition metal oxide scale on the coatings surface. The potentiodynamic tests indicate the increase of surface's corrosion resistance with MAX phase coating. However, the coating's corrosion parameters are slightly inferior to the corresponding MAX phase bulks. This work presents the first successful deposition of MAX phase coatings using a low-pressure cold spray-based technique, as well as the characterization of their structural, mechanical, adhesive, oxidation and wear properties.

STRESZCZENIE

Fazy MAX stanowią obiecującą grupę materiałów do zastosowań jako powłoki wysokotemperaturowe. Obecnie trwają poszukiwania zarówno metod syntezy faz MAX, jak i optymalnych metod wytwarzania powłok z tej grupy materiałów. W niniejszej pracy wykorzystano proces mechanicznej syntezy oraz bezciśnieniowego spiekania iskrowo-plazmowego do syntezy faz MAX: Cr_2AlC , Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 z proszków elementarnych tytanu, chromu, aluminium i grafitu, uzyskując czystość fazową powyżej 98%. Zsyntetyzowane proszki zostały zastosowane do wytworzenia powłok techniką natryskiwania aerozolu na zimno. Analiza strukturalna i mikrostrukturalna wskazuje na wytworzenie powłok o wysokim zagęszczeniu, pozbawionych pęknięć poprzecznych, bez wywoływania przemian fazowych w trakcie natryskiwania. Analiza mikrostruktury powłok po końcowym spiekaniu swobodnym i iskrowo-plazmowym wykazała poprawę połączeń między cząstkami w powłoce. Spiekanie swobodne spowodowało pękanie powłok Ti_3AlC_2 i powstawanie porowatości w powłokach Cr_2AlC , w wyniku intensywnej dyfuzji aluminium w kierunku podłoża ze stali węglowej. Przeprowadzone badania wytrzymałości adhezyjnej wskazują na wysoką wytrzymałość powłok, powyżej 40–60 MPa. Dodatkowo, testy zarysowania poprzecznego wskazują na korzystny wpływ obróbki końcowej na przyczepność i spójność powłok Ti_2AlC i Cr_2AlC . Podobny efekt uzyskano w przypadku właściwości mechanicznych powłok, z wyjątkiem powłok Cr_2AlC spiekanych swobodnie, które wykazały zwiększoną porowatość w wyniku dyfuzji aluminium prowadzącej do tworzenia węglików Cr_3C_7 i Cr_3C_2 . Przeprowadzone testy zużycia z zastosowaniem przeciwpróbki Si_3N_4 wskazują na niski współczynnik tarcia podczas prób w przeprowadzonych w temperaturze pokojowej. Wraz ze wzrostem temperatury badania zużycia współczynnik tarcia wzrasta do 0,5–0,8, a objętościowy wskaźnik zużycia maleje. Testy utleniania w wysokiej temperaturze potwierdzają tworzenie się tlenków aluminium i metalu przejściowego na powierzchni powłok. Testy potencjodynamiczne wskazują na wzrost odporności powierzchni na korozję w przypadku powłoki fazy MAX. Jednak odporność na korozję jest nieco niższa niż w przypadku faz MAX w formie litej. W niniejszej pracy przedstawiono pierwsze udane osadzanie powłok fazy MAX przy użyciu techniki opartej na niskociśnieniowym natryskiwaniu na zimno.

Spis treści

ABSTRACT	8
STRESZCZENIE	9
DOROBEK NAUKOWY.....	12
1. WSTĘP.....	16
2. STAN TECHNIKI.....	17
2.1. Fazy MAX.....	17
2.1.1. Właściwości i zastosowania faz MAX	17
2.1.2. Metody syntezy faz MAX	22
2.2. Natryskiwanie cieplne i kinetyczne.....	23
2.2.1. Natryskiwanie na zimno	25
2.2.2. Osadzanie aerozolu.....	28
2.2.3. Wspomaganie procesów natryskiwania kinetycznego	31
2.2.4. Natryskiwanie kinetyczne faz MAX	36
3. WNIOSKI Z ANALIZY STANU TECHNIKI.....	39
4. CEL ROZPRAWY DOKTORSKIEJ	40
5. METODYKA BADAWCZA	41
5.1. Wytwarzanie faz MAX oraz powłok.....	41
5.1.1. Mechaniczna synteza.....	41
5.1.2. Spiekanie iskrowo-plazmowe.....	41
5.2. Natryskiwanie aerozolu na zimno (aerosol cold spray)	42
5.2.1. Przygotowanie podłoża	42
5.2.2. Przygotowanie materiału powłoki.....	43
5.2.3. Parametry i analiza efektów procesu osadzania	43
5.3. Spiekanie powłok	44
5.4. Badania struktury i właściwości materiałów.....	45
5.4.1. Analiza strukturalna i fazowa metodą dyfrakcji rentgenowskiej ...	45

5.4.2.	Analiza wielkości cząstek	45
5.4.3.	Badania mikrostruktury.....	45
5.4.4.	Badania odporności korozyjnej.....	46
5.4.5.	Badania odporności na utlenianie wysokotemperaturowe powierzchni	47
5.4.6.	Badania właściwości mechanicznych i przyczepności	47
5.4.7.	Badania tarciowo-zużyciowe	48
6.	WYNIKI I Dyskusja.....	49
6.1.	Analiza procesu syntezy faz MAX	49
6.1.1.	Mechaniczna synteza	49
6.1.2.	Spiekanie iskrowo-plazmowe	53
6.2.	Charakteryzacja powłok	57
6.2.1.	Ocena procesu natryskiwania.....	57
6.2.2.	Struktura powłok.....	62
6.2.3.	Właściwości mechaniczne i przyczepność	74
6.2.4.	Odporność na zużycie przez tarcie i utlenianie wysokotemperaturowe	79
6.2.5.	Odporność korozyjna	84
7.	PODSUMOWANIE I WNIOSKI	88
	BIBLIOGRAFIA	90

DOROBEK NAUKOWY

Edukacja

- 10.2021 – 09.2025 Studia III stopnia w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa w ramach V Edycji Programu Doktorat Wdrożeniowy, Szkoła Doktorska Politechniki Poznańskiej.
- 03.2019 – 09.2020 Studia II stopnia na kierunku Inżynieria Materiałowa (specjalizacja: Materiały Metalowe i Tworzywa Sztuczne), Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska.
- 10.2015 – 02.2019 Studia I stopnia na kierunku Inżynieria Materiałowa (specjalizacja: Materiały Metalowe i Tworzywa Sztuczne), Wydział Budowy Maszyn i Zarządzania, Politechnika Poznańska.

Publikacje:

1. K. Bula, **G. Kubicki**, T. Jesionowski, Ł. Klapiszewski: *MgO-lignin dual phase filler as an effective modifier of polyethylene film properties*, *Materials*, 2020, 13, 809, <https://doi.org/10.3390/ma13030809>
2. K. Bula, **G. Kubicki**, A. Kubiak, T. Jesionowski, Ł. Klapiszewski: *Influence of MgO-lignin dual component additives on selected properties of low density polyethylene*, *Polymers*, 2020, 12, 1156, <https://doi.org/10.3390/polym12051156>
3. **G. Kubicki**, V. Leshchynsky, A. Elseddawy, M. Wiśniewska, R.G. Maev, J. Jakubowicz, J. Sulej-Chojnacka: *Microstructure and properties of hydroxyapatite coatings made by aerosol cold spraying–sintering technology*, *Coatings*, 2022, 12, 535, <https://doi.org/10.3390/coatings12040535>
4. M. Wiśniewska, **G. Kubicki**, M. Marczewski, V. Leshchynsky, L. Celotti, M. Szybowicz, D. Garbiec: *Aerosol-deposited 8YSZ coating for thermal shielding of 3YSZ/CNT composites*, *Coatings*, 2024, 14, 1186, <https://doi.org/10.3390/coatings14091186>
5. H. Myalska-Głowacka, **G. Kubicki**, G. Cios, M. Godzierz, K. Goldsztajn, K. Kurtyka, P. Sokołowski, J. Szewczenko: *Microstructural stability of Ti-TiC satellites in aerosol cold-sprayed titanium coatings*, *Surface and Coatings Technology*, 2025, 504, 132033, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2025.132033>

6. **G. Kubicki**, J. Wiśniewski, S.A. Tsipas, A. Kania, A. Patalas, J. Jakubowicz, D. Garbiec: *Synthesis of ternary and quaternary MAX phases in Ti/Cr/Nb/V-Al-C system by high energy ball milling and pressureless spark plasma sintering*, *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1024, 180272, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.180272>

Artykuły w materiałach konferencyjnych:

1. V. Leshchynsky, **G. Kubicki**, J. Sulej-Chojnacka, A. Eleseddawy, R. Maev: *Aerosol cold spray technology for ceramic and metal coating deposition*, Proceedings of the ITSC2022. Thermal Spray 2022: Proceedings from the International Thermal Spray Conference, Maj 4–6, 2022. Wiedeń, Austria, s. 695-700, <https://doi.org/10.31399/asm.cp.itsc2022p0695>

Staż:

1. Universidad Carlos III de Madrid (Uniwersytet Karola 3 w Madrycie), Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química (Wydział Inżynierii Materiałowej i Inżynierii Chemicznej), 30.09.2024–1.11.2024, Leganes, Madryt, Hiszpania, opiekun naukowy: dr inż. Sophia Alexandra Tsipas

Zgłoszenia patentowe i patenty:

1. **G. Kubicki**, T. Wiśniewski, J. Sulej-Chojnacka, J. Leśniewicz: *Generator aerozolu, zwłaszcza cząstek stałych*”, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Obróbki Plastycznej, patent na wynalazek nr P.439434 z dnia 04.11.2021, przyznany w dniu 3.12.2024
2. V. Leshchynsky, J. Magda, D. Garbiec, T. Wiśniewski, **G. Kubicki**, J. Sulej-Chojnacka: *Sposób niskociśnieniowego natryskiwania na zimno powłok z proszków cząstek stałych i układ do niskociśnieniowego natryskiwania na zimno powłok z proszków cząstek stałych*, patent na wynalazek nr P.435568 z dnia 01.10.2020, przyznany w dniu 11.07.2023
3. **G. Kubicki**, M. Marczewski, J. Półrolniczak, J. Wiśniewski, D. Garbiec: *Sposób wytwarzania węglików trójskładnikowych / Method for manufacturing of ternary carbides*, zgłoszenia patentowe nr P.443638 (UPRP) z dnia 30.01.2023 i EP23460039 (EPO) z dnia 31.10.2023

Udział w konferencjach:

1. 1st Conference on FAST/SPS: From Research to Industry, 25–26.10.2021, Poznań: *Microstructure and crystal structure analysis of Cr₂AlC MAX based powders produced with the combination of mechanical alloying and spark plasma sintering* – poster
2. International Thermal Spraying Conference 2023 (ITSC 2023), 22–25, 2023, Quebec, Kanada: *Microstructure and functional properties of MAX phase coatings deposited by kinetic spraying* – wystąpienie ustne
3. Les Rencontres Internationales de la Projection Thermique – 11 RIPT Conference, 5–7.06.2024, Julich, Niemcy: *A study on post-processing of Aerosol Cold Sprayed Ti₃AlC₂ MAX phase coatings via heat treatment and spark plasma sintering* – wystąpienie ustne
4. MaterialsWeek 2024, 17–21.06.2024, Limassol, Cypr: *Circularity of MAX phases: from worn parts and broken samples to 2D functional materials* – wystąpienie ustne

Międzynarodowe projekty B+R:

1. Projekt nr 814632 (Horyzont 2020) realizowany w latach 2019–2022: *Building an Ecosystem for the up-scaling of lightweight multi-functional concrete and ceramic materials and structures (LightCoce)* – członek zespołu B+R, budżet: 13 572 944,39 €
2. Projekt nr 101135965 (Horyzont Europa): *Safe and Sustainable by Design Graphene/Mxenes Hybrids (SAFARI)* – współautor wniosku projektowego, członek zespołu B+R – kierownik zadania projektowego, budżet: 3 717 547,35 €

Krajowe projekty B+R:

1. Projekt nr RPWP.01.02.00-30-0004/17 (SWW) realizowany w latach 2018–2019: *Innowacyjne stanowisko do gazodynamicznego natryskiwania warstw na zimno z proszków metalicznych i ceramicznych w Instytucie Obróbki Plastycznej* – Członek zespołu B+R, budżet: 1 060 846,00 zł
2. Projekt aplikacyjny nr POIR.04.01.04-00-0074/17 (NCBR) realizowany w latach 2018–2021: *Kompleksowe opracowanie i przygotowanie do wdrożenia nowatorskich rozwiązań implantów w leczeniu zwierząt, narzędzi chirurgicznych*

do ich implantacji oraz chirurgicznych nici biodegradowalnych dla weterynarii – Członek zespołu B+R, budżet: 7 928 596,66 zł

3. Praca subwencyjna Łukasiewicz – INOP nr BS .901.0108.01 zrealizowana w 2021: *Wytwarzanie powłok odpornych na korozję w technologii Vacuum Cold Spray na powierzchni stopów magnezu – główny wykonawca*
4. Praca subwencyjna Łukasiewicz – PIT nr S-5304-0-2022 zrealizowana w 2022: *Opracowanie technologii wytwarzania powłok odpornych na warunki wysokotemperaturowe na bazie materiałów MAX w technologii Vacuum Cold Spray/Aerosol Deposition” – główny wykonawca*

Dane bibliometryczne:

- Liczba cytowań wg bazy Scopus: 40
- Liczba cytowań bez autocytowań wg bazy Scopus: 24
- Indeks Hirscha wg bazy Scopus: 3
- Sumaryczny IF: 26,552
- Liczba punktów MNiSW: 640

1. WSTĘP

Sektor lotniczy stanowi jedną z najbardziej rozwiniętych gałęzi przemysłu europejskiego [1]. W 2022 roku wielkość światowego sektora lotniczego wynosiła 842,71 miliarda USD z planowanym rocznym wzrostem 8,62% w latach 2023–2030 [2], gdzie wartość tego sektora w Polsce, wyniosła 14,5 mld zł i w latach 2018–2022 rosła na poziomie 10% rocznie [3]. Stopy metali stanowią od 40 do 95% masy konstrukcji samolotów stosowanych w transporcie osobowym i towarowym [4]. Zużycie ścierne i korozyjne elementów z nich wykonanych są jednymi z głównych czynników wpływających na skrócenie czasu eksploatacji i bezpieczeństwo ich użytkowania. Ze względu na wysoką cenę komponentów, producenci nie wytwarzają nadwyżek części zamiennych, co sprawia, że najbardziej efektywną metodą obniżenia czasu i kosztów konserwacji jest naprawa zużytych części, np. z wykorzystaniem metod przyrostowych, takich jak natryskiwanie cieplne lub napawanie [4]. Wykorzystanie tego podejścia pozwala również na generowanie oszczędności w sektorze energetycznym [5], metalurgicznym [6] i zbrojeniowym [7].

W obecnych czasach nieustannie opracowywane są nowe rozwiązania materiałowo-technologiczne, które mają na celu zwiększenie opłacalności produkcji, wydłużenie czasu eksploatacji, a także zwiększenie niezawodności elementów maszyn, przyczyniając się do rozwoju gospodarki. Niniejsza praca ma na celu stworzenie kompleksowego rozwiązania umożliwiającego syntezę innowacyjnych materiałów, jakimi są węgliki trójskładnikowe – fazy MAX, a następnie wytwarzanie powłok z ich użyciem, za pomocą autorskiej metody natryskiwania aerozolu na zimno.

Opracowana technologia będzie stanowić potencjalnie korzystne rozwiązanie umożliwiające ochronę powierzchni nowych i regenerację zużytych części maszyn, zapewniając jednocześnie szybką drogę do jej wdrożenia w działalności przedsiębiorstw oraz ich komercjalizację.

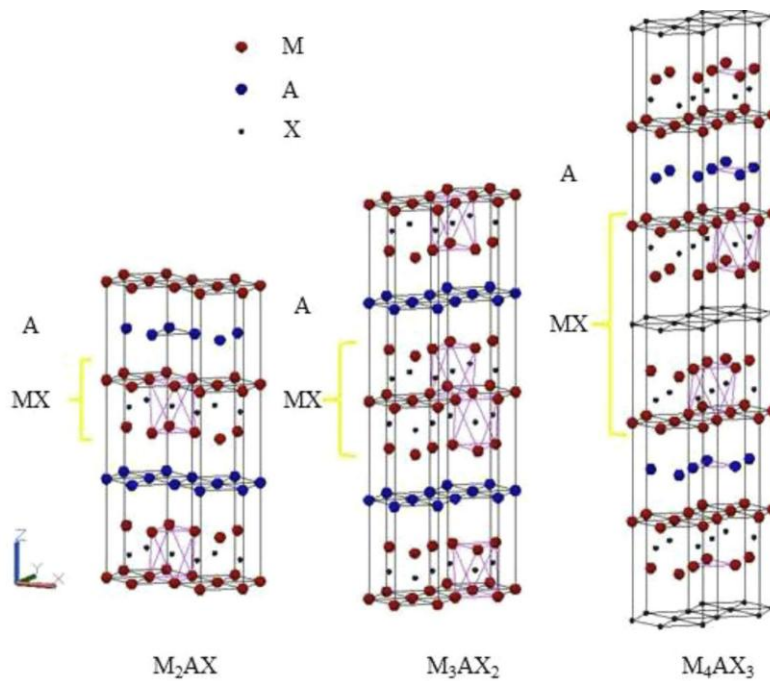
2. STAN TECHNIKI

2.1. Fazy MAX

Fazy MAX to grupa trójskładnikowych węglików i azotków o ogólnym wzorze $M_{n+1}AX_n$, gdzie M oznacza metal przejściowy, A – pierwiastek z grupy 13 lub 14 oraz X, atom węgla lub azotu. Pierwsze związki tego typu zostały odkryte przez zespół Helgi Rohde [8], a następnie skategoryzowane przez zespół Helmuta Nowrotnego [9] jako grupa węglików trójskładnikowych, wówczas znanymi jako fazy H (*ang.* H-phase). W 1996 r. zespół prof. Michaela Barsouma [10] uzyskał z wykorzystaniem metody spiekania iskrowo-plazmowego (*ang.* spark plasma sintering, SPS) Ti_3SiC_2 w formie litej oraz opisał unikalne właściwości tego materiału, między innymi niespotykaną w materiałach ceramicznych podatność na obróbkę skrawaniem. Jednocześnie zaproponował stosowanie ogólnego wzoru stechiometrycznego $M_{n+1}AX_n$ do opisu tych materiałów. Obecnie w nomenklaturze stosowana jest jednak skrócona forma – fazy MAX (*ang.* MAX phase) [11]. W roku 2011 r. zespół z Uniwersytetu Drexel (*ang.* Drexel University) uzyskał poprzez chemiczne trawienie pierwiastka typu A z fazy MAX Ti_3AlC_2 , cząstki dwuwymiarowe – MXene [12], które posiadają zbliżony zestaw właściwości do grafenu. Po tym odkryciu, fazy MAX zyskały znaczną popularność, głównie jako prekursor cząstek MXene [13].

2.1.1. Właściwości i zastosowania faz MAX

Komórka elementarna faz MAX w dwuwymiarowym rzucie składa się z naprzemiennie ułożonych warstw atomów pierwiastka A oraz M, których ilość na jedną warstwę atomów A jest równa wartości n. Atomy pierwiastka X zajmują luki oktaedryczne (M_6X) między atomami pierwiastka M (Rysunek 1). Fazy MAX krystalizują w heksagonalnym układzie krystalograficznym i grupie przestrzennej P63/mmc. Obecność silnych wiązań kowalencyjnych M-X (charakterystycznych dla materiałów ceramicznych), a także słabych wiązań metalicznych M-A w strukturze przekłada się na ich zestaw właściwości fizycznych, które łączą cechy charakterystyczne zarówno dla materiałów ceramicznych jak i metalicznych.



Rysunek 1: Ułożenie atomów w strukturze krystalicznej faz MAX [14]

W porównaniu do typowych materiałów węglkowych, materiały te cechują się relatywnie niską twardością (węgliki metali przejściowych wykazują twardość w zakresie 15–30 GPa) i odpornością na kruche pękanie porównywalną do kompozytów WC-Co, dla których wartości krytycznego współczynnika intensywności naprężeń (K_{IC}) wahają się od 6 do 15 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, w zależności od zawartości kobaltu w osnowie. Jednocześnie zapewniają niską gęstość, porównywalną do tytanu ($4,5 \text{ g/cm}^3$) i jego stopów. W Tabeli 1 zebrano podstawowe właściwości fizyczne najczęściej badanych faz MAX.

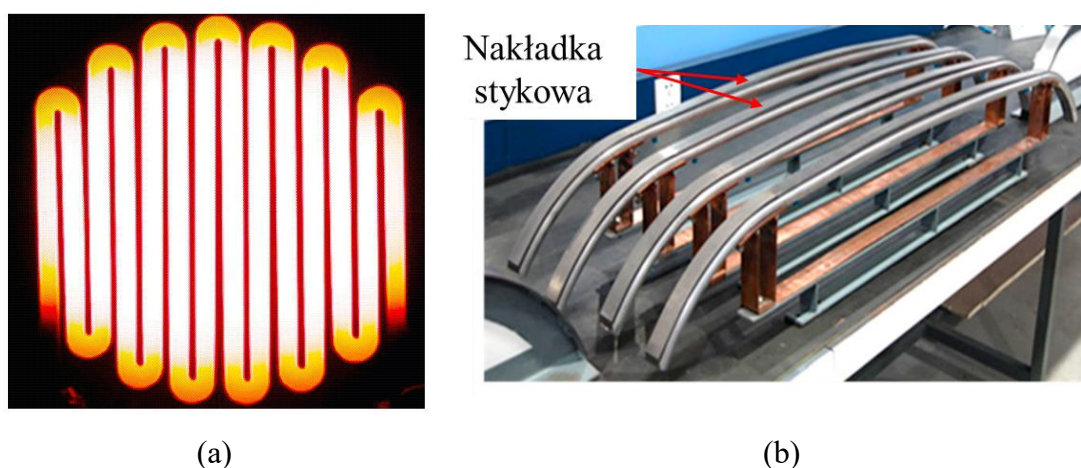
Tabela 1: Właściwości fizyczne wybranych faz MAX [11]

	Ti_3SiC_2	Ti_3AlC_2	Ti_2AlC	Cr_2AlC
Gęstość [g/cm^3]	4,53	4,23	4,04	5,23
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	580–1050	545–760	390–540	630–1160
Twardość HV 1 [GPa]	6,0	2,2–3,5	2,8–5,5	4,9–5,2
Moduł Younga [GPa]	343	297	277	245
Odporność na kruche pękanie				
K_{IC} [$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$]	6,0–6,8	7,2–9,5	6,5	4,7–6,2
Rezystywność (300K) [$\mu\Omega\text{m}$]	0,23	0,29–0,35	0,32	0,60–0,74
Współczynnik przewodności cieplnej [W/mK]	34,0–40,0	40,0	33,0–46,0	14,5–23,0
Współczynnik rozszerzalności cieplnej [μK^{-1}]	8,7–9,3	9,2	8,1–8,8	12,6–12,8

Fazy MAX wykazują szczególną odporność na warunki wysokotemperaturowe, tarciowo-zużyciowe i korozyjne, jednocześnie zachowując zdolność do przenoszenia obciążeń. Umożliwia to zastosowanie tych materiałów w wielu gałęziach przemysłu. Poniżej zebrano szereg obecnych oraz potencjalnych zastosowań tej grupy materiałów.

Elementy grzewcze i przewodniki elektryczne

Jedno z pierwszych wdrożeń faz MAX do przemysłu było oparte na rozwiązaniach opracowanych przez zespół prof. Barsouma, które zostało wylencjonowane przez firmę Kanthal Corp., jako materiał wykorzystywany do nowego typu elementów grzewczych (Rysunek 2a) wykonanych z faz Ti_2AlC oraz Ti_3SiC_2 , znanych obecnie pod markami Maxthal 312® (Ti_3SiC_2) oraz Maxthal 211® (Ti_2AlC).



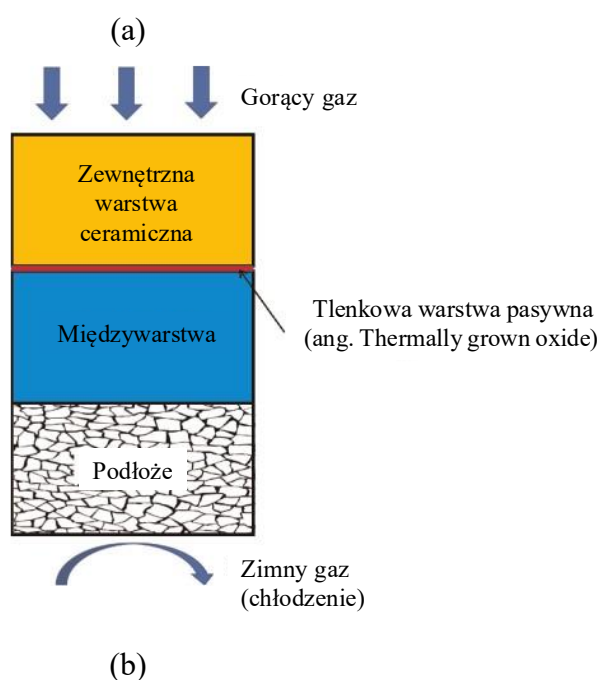
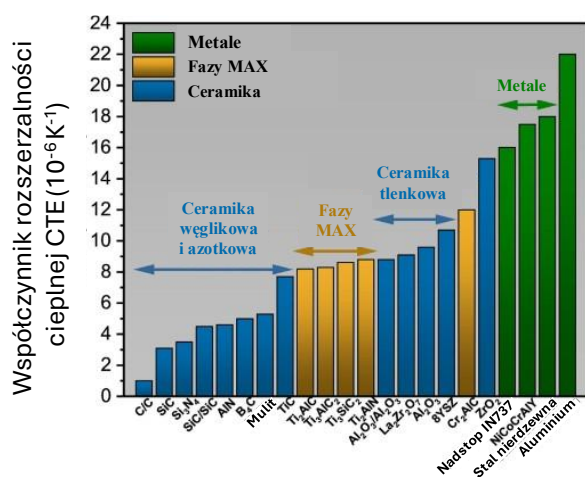
Rysunek 2: Elementy grzewcze wykonane z Ti_2AlC – Maxthal 211® (a) [11], nakładki stykowe wykonane z kompozytu zawierającego Cr_2AlC (b) [15]

Ze względu na korzystne warunki tarciowo-zużyciowe z miedzią oraz stopami Cu-Ag [16,17] stosowanymi jako przewody zasilające w trakcjach kolejowych, a także wysoką odporność na ablację łukową [18], fazy MAX zostały wykorzystane w chińskim przemyśle kolejowym, gdzie z wykorzystaniem fazy Cr_2AlC został wytworzony nowy typ nakładek stykowych do pantografów, stosowanych w kolei dużych prędkości (Rysunek 2b), które mogą zastąpić obecnie stosowane nakładki miedziane i grafitowo-miedziane.

Żarowytrzymałe i żaroodporne elementy konstrukcyjne, powłokowe bariery cieplne

Dzięki wytwarzaniu szczelnej warstwy Al_2O_3 na powierzchni faz MAX zawierających aluminium, możliwe jest ich wykorzystanie do elementów narażonych na pracę w temperaturze wynoszącej między 1100 a 1400°C. Dzięki temu mogą one

stanowiąc alternatywę dla nadstopów niklu, których maksymalna temperatura pracy wynosi od 1100 do 1150°C [19]. Fazy MAX cechują się podobnym współczynnikiem rozszerzalności cieplnej do ceramiki tlenkowej (Rysunek 3a), stosowanej jako wierzchnia warstwa izolacyjna w powłokowych barierach cieplnych (Rysunek 3b). Pozwala to na dalsze zwiększenie potencjalnej temperatury pracy elementów wykonanych z faz MAX, a także wykorzystanie faz o większym współczynniku rozszerzalności cieplnej – Cr₂AlC, jako międzywarstwy w powłokowych barierach cieplnych [20,21]. Międzywarstwy te dzięki zmniejszeniu różnicy w rozszerzalności cieplnej między materiałem podłoża, a warstwą izolacyjną pozwalają na uniknięcie generowania naprężeń termicznych w trakcie cyklu pracy, zwiększając odporność powłoki na złuszczenie.



Rysunek 3: Porównanie współczynnika rozszerzalności cieplnej faz MAX z innymi materiałami konstrukcyjnymi (a) [19], ogólna budowa powłoki – bariery cieplnej (b) [22]

Elementy do zastosowań nuklearnych i wymienniki ciepła

Połączenie wysokiej odporności na zmiany strukturalne spowodowane oddziaływaniem promieniowania jonizującego, odporności na utlenianie oraz korozję wysokotemperaturową czyni fazy MAX obiecującym materiałem do zastosowań nuklearnych. Mogą one stanowić alternatywę lub być częścią systemów powłokowych dla obecnie stosowanych stopów cyrkonu, względem których fazy MAX wykazują lepszą odporność na korozję i utlenianie [23].

Jednym z konceptów IV generacji reaktorów nuklearnych jest wykorzystanie ciekłego ołowiu jako czynnika chłodzącego. Ze względu na brak negatywnych oddziaływań w trakcie pracy z ciekłym stopem ołowiu i bizmutu [23], stanowią one potencjalnie korzystne rozwiązanie materiałowe dla tego typu reaktorów.

Oprócz zastosowań nuklearnych, materiały te mogą zostać wykorzystane do innych rodzajów wymienników ciepła, przeznaczonych do pracy w temperaturze wynoszącej powyżej 850°C, gdzie nie jest możliwe dalsze wykorzystanie materiałów metalicznych. W tym przypadku, głównym ograniczeniem dla wykorzystania faz MAX, jest niewielka przewodność cieplna w stosunku do innych materiałów ceramicznych (np. SiC, o przewodności do 125 W/mK) [19].

Inne zastosowania funkcjonalne i prekursor materiałów 2D

Fazy MAX mogą być stosowane jako katalizatory reakcji chemicznych lub struktury wspierające katalizę. Fazy Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 oraz Ti_2AlC w połączeniu z niewielkimi ilościami palladu umożliwiają bardzo dużą chemoselektywność (>90%) oraz stopień konwersji (100%) w reakcji wodorowania 4-nitrostyrenu [24].

Połączenie fazy Ti_3AlC_2 z wodorkiem magnezu pozwala na zwiększenie ilości zaabsorbowanego wodoru z 2,7% mas. przy wykorzystaniu czystego MgH_2 , do 5,8% mas., przy udziale 7% mas. Ti_3AlC_2 w kompozycji. Jednocześnie dodatek ten obniżył temperaturę potrzebną do zainicjowania dehydrogenacji o 70°C, potencjalnie zmniejszając ryzyko zapłonu materiału [25].

Obecnie wykorzystanie faz MAX skupia się na ich zastosowaniu jako prekursora do wytwarzania materiałów 2D, jakimi są MXene. Ze względu na wysoką przewodność elektryczną, pole powierzchni, oraz możliwość funkcjonalizacji, MXene mogą z kolei być stosowane między innymi jako komponenty stosowane do produkcji baterii litowych

i sodowych (np. elektrody), biosensory, powłoki chroniące przed interferencją elektromagnetyczną, katalizatory i wiele innych [19].

2.1.2. Metody syntezy faz MAX

Wysoki koszt wytwarzania, a także problemy z utrzymaniem wysokiej czystości chemicznej i fazowej stanowią największe wyzwania w badaniach nad fazami MAX i MXene [13], a także wprowadzeniem ich na rynek [19]. Standardowy proces otrzymywania faz MAX opiera się głównie na reakcji prekursorów elementarnych, węglkowych lub międzymetalicznych, prowadzonej w trakcie procesu spiekania. Przebieg reakcji (na przykładzie mieszaniny Ti-Al-C) z wykorzystaniem metod bazujących na metalurgii proszków składa się z czterech etapów [26]:

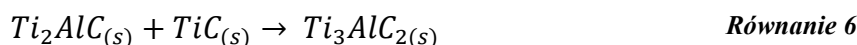
1. Tworzenie faz międzymetalicznych MA



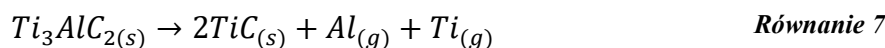
2. Reakcja (egzotermiczna) między metalem przejściowym a węglem MX



3. Reakcje fazy międzymetalicznej MA z węglikiem MX, formowanie fazy MAX



4. Termiczny rozkład fazy MAX



Ilość ciepła wydzielona w trakcie reakcji węgla z metalem przejściowym (Równanie 3), może być wystarczająca do zajścia reakcji przewidzianych w etapie 3 (Równania 4–6), a w skrajnych przypadkach doprowadzić do termicznego rozkładu (Równanie 7) – efekt ten jest między innymi wykorzystywany do przeprowadzenia procesu samorozwijającej syntezy [27]. Otrzymywanie faz MAX metodami osadzania z par z kolei opierają się na mechanizmie wytworzenia amorficznej warstwy, odpowiadającej składem chemicznym pożądanej strukturze, a następnie wyżarzaniu

celem krystalizacji struktury [28,29] lub prowadzeniu procesu rozpylania w odpowiednio wysokiej temperaturze [30].

Efekt syntezy, w postaci faz MAX o różnej czystości fazowej i chemicznej, rozmiarze krystalitów i morfologii jest silnie zależny zarówno od materiałów wyjściowych, jak i samego procesu syntezy [31]. Obecnie dobór odpowiedniej metody prowadzony jest w zależności od dostępnej aparatury, a także oczekiwanej formy i właściwości materiału. W Tabeli 2 zestawiono główne zalety i wady wybranych metod otrzymywania faz MAX.

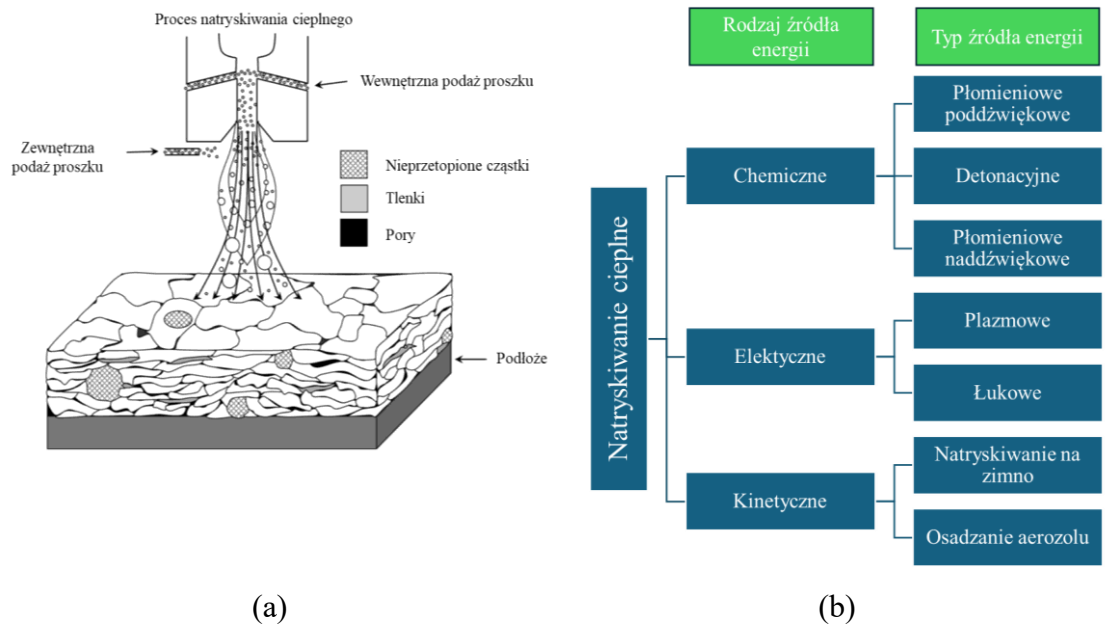
Tabela 2: *Zalety i wady wybranych metod syntezy faz MAX [13]*

Metoda syntezy	Zalety	Wady
Prasowanie (izostatyczne) na gorąco	Wysoka gęstość spieku i czystość materiału	Wysoki koszt narzędzi i mała wielkość partii
Spiekanie swobodne	Łatwa skalowalność procesu, niski koszt aparatury	Niska gęstość materiału, trudności w optymalizacji stechiometrii
Samonagrzewająca synteza	Bardzo szybki czas reakcji, bardzo niskie zużycie energii	Brak możliwości kontroli temperatury podczas reakcji
Mechaniczna synteza	Zwiększona homogeniczność produktu, mała wielkość ziaren	Długi czas procesu
Spiekanie iskrowo-plazmowe	Krótki czas procesu, wysoka gęstość spieków	Wysoki koszt aparatury
Synteza w stopionych solach	Łatwa skalowalność procesu, niski koszt aparatury	Proces wymaga wielu etapów, w tym płukania wytworzonego materiału i suszenia
Metoda zol-żel	Niska temperatura procesu, nanometryczna wielkość krystalitów	Wieloetapowy proces, ograniczona wielkość partii
Chemiczne osadzanie z par	Duża kontrola nad przebiegiem procesu, bardzo wysoka czystość materiału	Skomplikowana aparatura, ograniczona wielkość partii

2.2. Natryskiwanie cieplne i kinetyczne

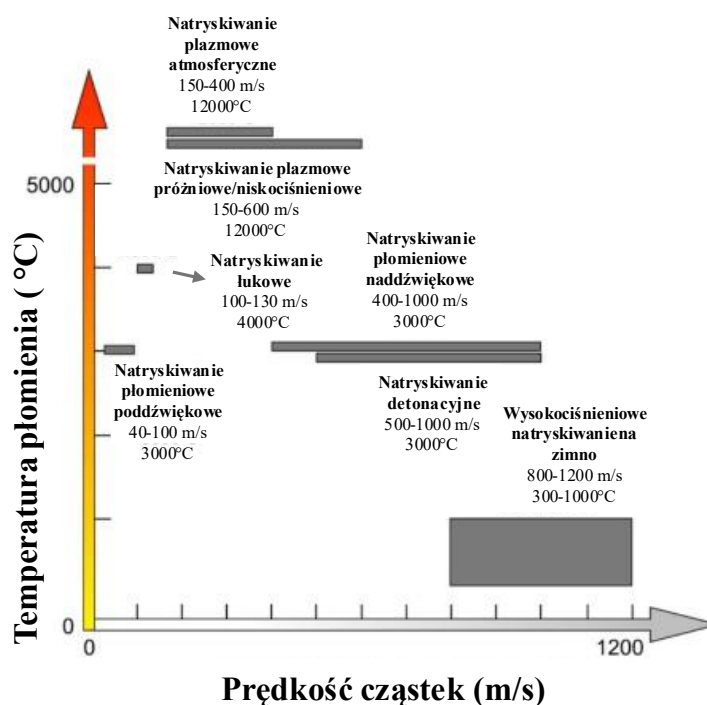
Natryskiwanie cieplne to grupa procesów wytwarzania powłok, które polegają na nagrzaniu (zwykle powyżej temperatury topnienia) cząstek materiału powłokowego z wykorzystaniem źródła ciepła i nadaniu im wysokiej energii kinetycznej w wyniku oddziaływania strumienia gazu procesowego. W trakcie zderzenia z powierzchnią podłoża, materiał ulega deformacji, tworząc powłokę (Rysunek 4a). Metody natryskiwania cieplnego można podzielić ze względu na rodzaj zastosowanego źródła

ciepła: chemiczne (reakcja spalania), elektryczne (wyładowanie łukowe lub strumień plazmy) oraz metody natryskiwania kinetycznego (Rysunek 4b). W tym ostatnim przypadku wytwarzanie powłoki opiera się na deformacji materiału w stanie stałym, co wymaga uzyskania przez materiał większej energii kinetycznej niż w przypadku pozostałych metod.



Rysunek 4: Ogólny schemat procesu natryskiwania cieplnego (a), ogólny podział metod natryskiwania cieplnego ze względu na źródło energii (b) [32]

Powłoki natryskiwane cieplnie posiadają szereg defektów (pory, tlenki, nieciągłości lub nieprzetopione cząstki – Rysunek 4a), których ilość jest zależna od wykorzystanej metody natryskiwania, rodzaju materiałów oraz parametrów procesu. Procesy natryskiwania cieplnego cechuje znaczny przyrost grubości powłoki w czasie (co przekłada się na mniejsze zużycie energii), relatywnie prosta konstrukcja urządzeń oraz niski koszt materiału wyjściowego.



Rysunek 5: Porównanie temperatury i prędkości cząstek w różnych metodach natryskiwania cieplnego [32]

W zależności od wykorzystanego źródła energii, materiał powłokowy jest poddany działaniu strumienia gazów o różnej temperaturze oraz prędkości (Rysunek 5). Rodzaj wykorzystanego procesu ma istotny wpływ na rodzaj wytworzonego połączenia między materiałem powłoki a podłożem: połączenie mechaniczne, fizyczne i chemiczne lub wytworzenie połączenia metalurgicznego [33]. Wpływa to na uzyskiwaną przyczepność powłok, która jest jednym z głównych parametrów oceny jakości uzyskanej powłoki.

2.2.1. Natryskiwanie na zimno

Metoda natryskiwania na zimno (*ang.* cold spray, CS) została odkryta w latach 80-tych i po raz pierwszy opisana przez A. Papyrina i jego zespół [34]. Natryskiwanie na zimno zaliczane jest do grupy metod natryskiwania cieplnego, jednak w przeciwieństwie do pozostałych metod z tej grupy, mechanizm osadzania powłoki opiera się głównie na deformacji cząstek w stanie stałym w wyniku generowania naprężeń ściskających [35]. Skutkuje to poprawą jakości połączenia między materiałem podłoża i powłoką [36], a jednocześnie w wyniku ciągłej deformacji powłoki podczas natryskiwania, ograniczeniem jej porowatości. Wykorzystanie natryskiwania na zimno pozwala na wytwarzanie powłok o grubości od kilku mikrometrów do kilkudziesięciu milimetrów,

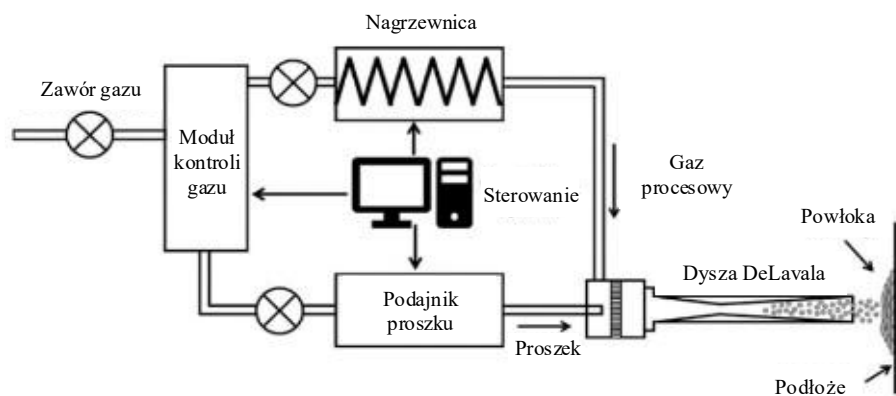
stanowiąc obiecującą metodę wytwarzania przyrostowego [37]. Brak przetapiania materiału w trakcie nanoszenia umożliwia stosowanie materiałów, które w wyniku oddziaływania wysokiej temperatury ulegają niekorzystnym przemianom fazowym, degradacji lub utlenieniu. W zależności od ciśnienia gazu procesowego, metoda natryskiwania na zimno dzieli się na niskociśnieniową (*ang.* low pressure cold spray, LPCS) i wysokociśnieniową (*ang.* high pressure cold spray, HPCS). W Tabeli 3 zestawiono najważniejsze cechy obu metod.

Tabela 3: Porównanie cech i parametrów procesowych metod niskociśnieniowego (LPCS) i wysokociśnieniowego (HPCS) natryskiwania na zimno [38]

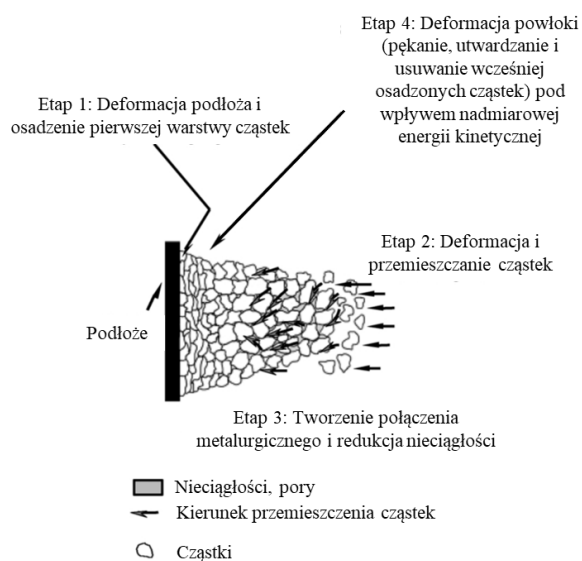
	LPCS	HPCS
Ciśnienie gazu procesowego	6–15 bar	30–55 bar
Temperatura gazu procesowego	<600°C	<1100°C
Typ gazu procesowego	powietrze, azot	azot, hel
Możliwość łatwego transportu aparatury	tak	nie
Układ chłodzenia dyszy natryskowej	brak	tak

Zarówno w przypadku metody HPCS jak i LPCS ogólna budowa stanowiska opiera się na tym samym schemacie (Rysunek 6a). Sprężony gaz procesowy podgrzewany jest przez nagrzewnicę oporową i trafia do dyszy, gdzie łączy się ze strumieniem podawanego materiału proszkowego. W procesie wykorzystywana jest dysza de Laval, która jest dostosowana, aby w zakresie prędkości poddźwiękowych strumienia ulegała zwężeniu. Następnie strumień osiąga w szyjce dyszy prędkość naddźwiękową, po czym trafia do części rozszerzającej. Pozwala to na znaczne zwiększenie prędkości strumienia, umożliwiając cząstkom osiągnięcie krytycznej prędkości cząstek – minimalnej prędkości, przy której możliwa jest deformacja natryskiwanych cząstek i wytworzenie powłoki [39].

Po osiągnięciu odpowiedniej prędkości, strumień natryskowy opuszcza wolny wylot dyszy natryskowej i trafia na materiał podłoża, tworząc powłokę (Rysunek 6). Cząstki zawieszane w strumieniu częściowo ulegają deformacji i tworzą warstwę stykową z materiałem podłoża (etap 1). Kolejne cząstki przy zderzeniu powodują deformację materiału powłokowego i wzajemne przemieszczanie cząstek (etap 2). W wyniku ciągłej deformacji powłoki, dochodzi do redukcji pustej przestrzeni między cząstkami oraz tworzenie się połączeń metalurgicznych w powłoce (etap 3). W przypadku nadmiarowej energii kinetycznej strumienia, może dojść do zużycia erozyjnego powierzchni powłoki (etap 4) [40].



(a)



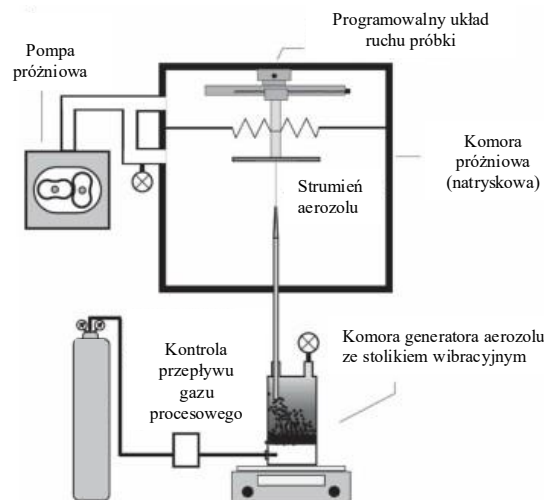
(b)

Rysunek 6: Ogólny schemat stanowiska do natryskiwania na zimno (a) [41], etapy procesu tworzenia powłoki podczas natryskiwania na zimno (b) [40]

Metoda natryskiwania na zimno jest szeroko wykorzystywana w wielu sektorach przemysłu, głównie jako sposób regeneracji zużytych elementów i części maszyn oraz jako metoda wytwarzania zabezpieczeń antykorozyjnych. Jednym z sektorów w którym wykorzystywana jest metoda CS, jest przemysł zbrojeniowy. Dotychczasowo udokumentowano szereg zastosowań takich jak naprawa skorodowanych części przekładni śmigłowca UH-60 Black Hawk, wykonanej ze stopu magnezu, regeneracja otworów mocujących przedniej luki składowej bombowca B-1B Lancer lub regeneracja zużytych wsporników śmigłowca AH-64 Apache, wykonanych ze stopów aluminium [36].

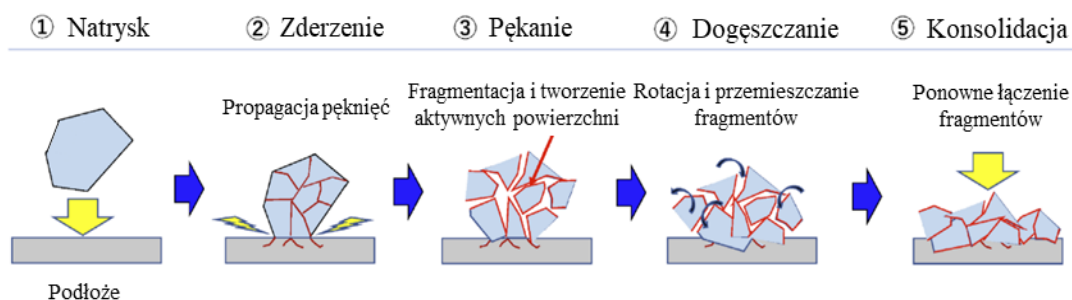
2.2.2. Osadzanie aerozolu

Metoda osadzania aerozolu (*ang.* aerosol deposition, AD) została po raz pierwszy opisana przez zespół prof. Juna Akedo z Instytutu Zaawansowanych Nauk Przemysłowych i Technologii w Tokio (*ang.* Advanced Industrial Science and Technology, AIST) [42]. Od tego czasu, technologia ta była rozwijana w szeregu jednostek pod różnymi nazwami: vacuum cold spray, powder aerosol deposition, vacuum kinetic spray [43]. Proces ten polega na wytworzeniu aerozolu cząstek o wielkości od kilkuset nanometrów do kilku mikrometrów, a następnie transporcie cząstek dzięki różnicy ciśnień między generatorem aerozolu, a komorą próżniową, przez dyszę zwężającą lub dyszę de Lavalą (Rysunek 7).



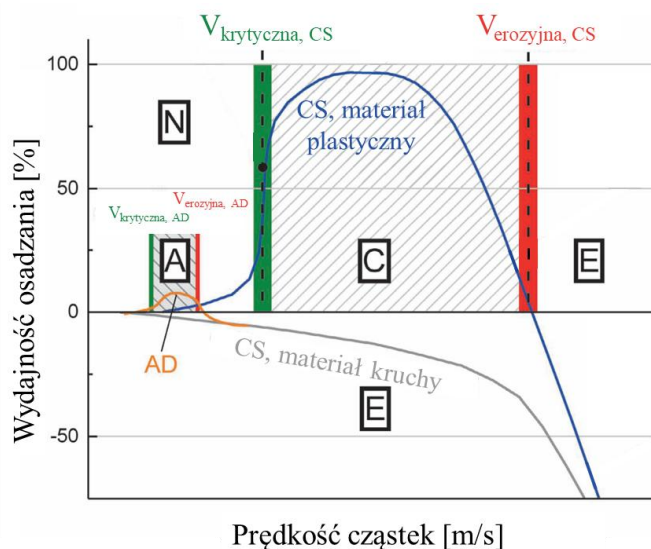
Rysunek 7: Ogólny schemat stanowiska do procesu osadzania aerozolu (*aerosol deposition, AD*) [43]

W przeciwieństwie do procesów natryskiwania na zimno, proces AD nie wykorzystuje zewnętrznego źródła ciepła do prowadzenia procesu, a mechanizm osadzania opiera się na zjawisku konsolidacji uderzeniowej w temperaturze pokojowej (*ang.* room temperature impact consolidation) [44]. Mechanizm ten opiera się na kruchym pękaniu cząstek, tworzeniu się aktywnych powierzchni, przemieszczaniu się cząstek i ich ponownym łączeniu (Rysunek 8).



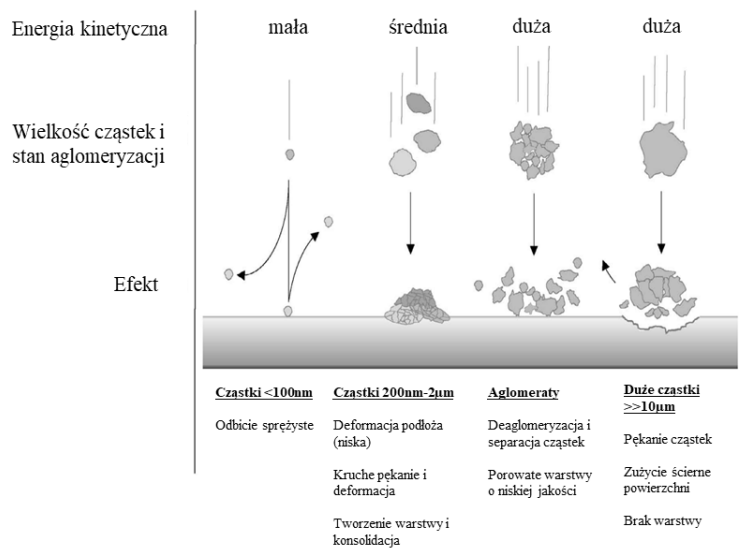
Rysunek 8: Hipotetyczny mechanizm osadzania cząstki ceramicznej oraz konsolidacji powłoki w trakcie procesu osadzania aerozolu [45]

W trakcie procesu AD dochodzi również do wyładowań prowadzących do jonizacji gazu procesowego wokół obszaru kolizji cząstek, objawiającej się emisją światła (w przypadku zastosowania łatwo jonizującego gazu procesowego, np. helu), co potencjalnie wspomaga aktywację powierzchni cząstek i ułatwia konsolidację powłoki [45]. Metoda ta jest stosowana w szczególności do materiałów ceramicznych (np. tlenki, azotki), które w przypadku zastosowania metody natryskiwania na zimno powodowałyby erozję materiału podłoża w trakcie natryskiwania (Rysunek 9a). Podobnie jak w przypadku natryskiwania na zimno, wysoka energia kinetyczna cząstek pozwala im na osadzanie się na materiale podłoża, jest ona jednak niższa niż w przypadku natryskiwania na zimno i wynika ona między innymi z konieczności zastosowania cząstek o mniejszym rozmiarze jako materiału wyjściowego (Rysunek 9b).



(a)

Rysunek 9: Porównanie okna osadzania cząstek w metodzie natryskiwania na zimno i osadzania aerozolu (a); A – okno osadzania dla metody AD, C – okno osadzania dla metody CS, E – obszar erozji powierzchni, N – brak osadzania cząstek, ilustracja możliwych interakcji cząstka-podłoże w trakcie zderzenia w zależności od jej energii kinetycznej i rozmiaru (b) [43]



(b)

Rysunek 9 c.d.: Porównanie okna osadzania cząstek w metodzie natryskiwania na zimno i osadzania aerozolu (a); A – okno osadzania dla metody AD, C – okno osadzania dla metody CS, E – obszar erozji powierzchni, N – brak osadzania cząstek, ilustracja możliwych interakcji cząstka-podłoże w trakcie zderzenia w zależności od jej energii kinetycznej i rozmiaru (b) [43]

Ze względu na skrajnie niską wydajność osadzania materiału powłokowego (zwykle poniżej 1%), zastosowanie metody AD różni się od typowego wykorzystania metod natryskiwania na zimno. Aplikacje technologii AD skupiają się na jej wykorzystaniu to tworzenia relatywnie cienkich warstw o charakterze funkcjonalnym i stanowią alternatywę dla powłok, które standardowo wytwarzane są metodami osadzania z par, jak np. rozpylanie magnetronowe. W porównaniu do tych metod, posiada szereg przewag, takich jak brak konieczności nagrzewania materiału podłoża, mała podatność procesu na wprowadzanie zanieczyszczeń, oraz znacznie większa szybkość osadzania powłoki (Rysunek 10).



Rysunek 10: Porównanie metod wytwarzania cienkich warstw metodą osadzania z par i metodą osadzania aerozolu [46]

W zastosowaniach generowania i magazynowania energii, metoda AD może zostać wykorzystana do wytwarzania warstw służących jako elektrody, elektrolity i baterie w formie stałej. Wykorzystując układy z naniesionymi metodą AD katodami i elektrolitami, wytworzono baterie o pojemności właściwej w zakresie 19–135 mAh/g oraz stabilności na poziomie 90% po 90 cyklach [47]. Metoda AD została również wykorzystana do stworzenia cienkowarstwowych ogniw fotowoltaicznych z barwnikiem fotowoltaicznym na bazie tlenku tytanu, które po wyżarzaniu powłoki w temperaturze 450°C osiągnęły sprawność na poziomie 4,22% [48]. Kolejnym przykładem wykorzystania tej metody jest wytwarzanie układów czujnikowych – dotychczas wykazano możliwości wytwarzania czujników tlenku węgla, wilgotności, węglowodorów i szeregu innych substancji, uzyskując znaczną czułość układów. Jednocześnie wykazano, że obróbka poprocesowa w formie wyżarzania powłok, w znacznym stopniu poprawia czułość uzyskanych układów czujnikowych [49]. Oprócz wymienionych wyżej zastosowań powstało wiele prac skupiających się na zastosowaniach takich jak poprawa biogodności powierzchni [50], nadanie hydrofobowości [51], tworzenie układów mikroelektronicznych [52] i wiele innych.

2.2.3. Wspomaganie procesów natryskiwania kinetycznego

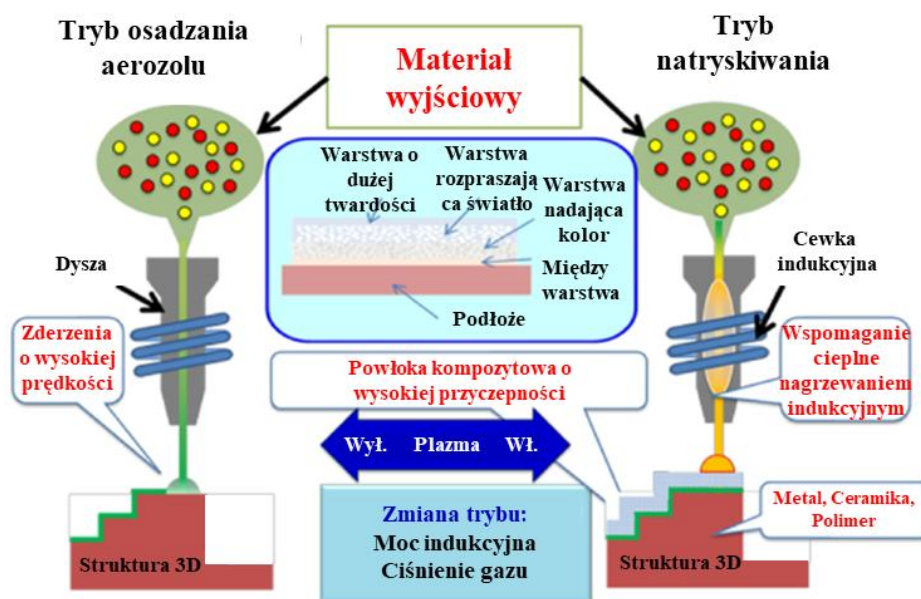
Zarówno metody natryskiwania na zimno, jak i osadzania aerozolu mogą być wspomagane dzięki wykorzystaniu dodatkowych źródeł energii, dzięki czemu możliwe jest uzyskanie znacznie wyższej wydajności osadzania oraz zmniejszenie ilości defektów mikrostruktury, a tym samym poprawa właściwości eksploatacyjnych powłok.

W przypadku natryskiwania na zimno, najprostszą metodą wspomaganie procesu jest zastosowanie dużych cząstek, które w trakcie procesu natryskiwania generują efekt śrutowania, powodując zwiększoną deformację uprzednio naniesionych cząstek. Wykorzystanie tego sposobu nie wymaga modyfikacji stanowiska, jednak wpływa na ilość wprowadzonych zanieczyszczeń tlenkowych w powłoce. Zespół z Uniwersytetu Xi'an Jiaotong (*ang.* Xi'an Jiaotong University) wykorzystał sferoidalny proszek stali martenzytycznej o wielkości 200–300 µm celem wspomaganie procesu natryskiwania szeregu stopów aluminium, na podłożu ze stopu magnezu [53].

Innym sposobem na wspomaganie procesów CS jest wprowadzenie zewnętrznego źródła ciepła, które zwiększy ilość ciepła transferowanego do materiału powłokowego. Zespół z Uniwersytetu w Ottawie (*ang.* University of Ottawa) wykorzystał źródło lasera

o mocy 1 kW skierowane na strumień natryskowy, celem wspomaganie procesu HPCS ze stopu o wysokiej entropii CrMnCoFeNi [54]. Wyniki wskazują na poprawę wydajności osadzania i połączeń między cząsteczkami, bez wprowadzania znacznych zmian w strukturze krystalicznej stopu. Zespół Q. Liu wykorzystał źródło plazmy o mocy w zakresie 24 do 36 kW celem wspomaganie procesu LPCS stopu aluminium 7075 [55]. W tym przypadku, źródło strumienia plazmowego skierowane było w obszar materiału podłoża, na który nanoszono powłokę. Wraz ze zwiększaniem mocy źródła plazmy, uzyskiwane z jego pomocą powłoki stopniowo zmniejszały swoją porowatość z 2,03% bez wspomaganie procesu, do 0,14% przy mocy 36 kW. Jednocześnie powłoki wykazywały stopniowo rosnącą twardość (od 109,7 do 134,7 HV0,5) oraz spadek zużycia przez tarcie w trakcie próby w skojarzeniu kula-tarcza, z wartości $25,91 \times 10^{-4}$ do wartości $5,48 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$.

Wspomaganie procesu osadzania aerozolu opiera się na nagraniu materiału powłoki i jonizacji gazu procesowego przed jego kolizją z materiałem podłoża z wykorzystaniem źródeł energii o znacznie niższej mocy, niż w przypadku metod CS. Zespół z Instytutu Zaawansowanych Nauk Przemysłowych i Technologii w Tokio (*ang.* Advanced Industrial Science and Technology, AIST) wykorzystał w tym celu efekt indukcyjnego sprzężenia plazmy z wykorzystaniem prądu o częstotliwości radiowej (Rysunek 11), opisując tą technologię jako hybrydowe osadzanie aerozolu (*ang.* hybrid aerosol deposition) [56-58].



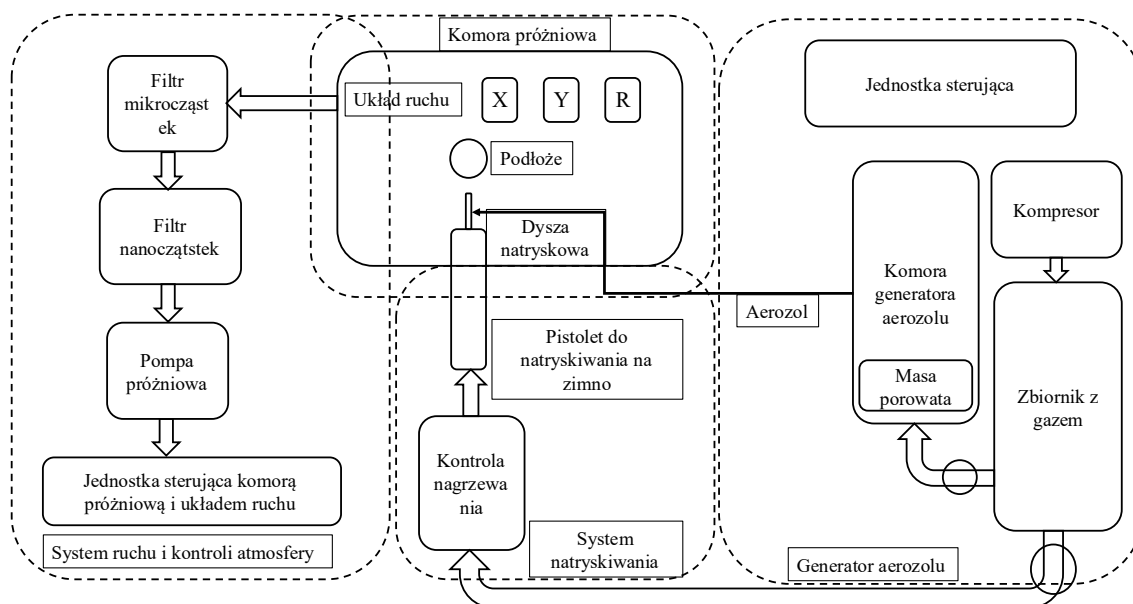
Rysunek 11: Koncept wykorzystania metody AD i HAD do wytwarzania struktur gradientowych

Tabela 4: Porównanie parametrów procesów wspomaganego osadzania aerozolu [43,57-60]

	AD	HAD	μ-PAD
Moc źródła energii	-	0,5–0,8 kW	1–1,5 kW
Przepływ gazu	1–30 l/min	b.d.	30 l/min
Rodzaj gazu	Powietrze, azot, hel, argon	Łatwo jonizujący (hel, argon)	
Ciśnienie w komorze próżniowej	1–30 Pa	400 Pa	44 Pa
Odległość od próbki	0,5–50 mm	50 mm	50 mm

Zespół z Koreańskiego Instytutu Energii Fuzji Jądrowej (*ang.* Korea Institute of Fusion Energy) w celu osiągnięcia wyższego stopnia jonizacji gazu zastosował generator częstotliwości mikrofalowych (*ang.* microwave plasma assisted aerosol deposition, μ-PAD), pozwalając na zwiększenie stopnia jonizacji względem rozwiązania HAD [59,60]. W porównaniu do metody wspomaganą generatorem częstotliwości radiowej, gdzie uzyskano 2,1-krotny wzrost szybkości osadzania tlenku glinu, metoda wspomagana mikrofalami uzyskała wzrost 12,3-krotny. Uzyskane warstwy cechowały się jednak obniżoną twardością, przyczepnością, a także wzrostem porowatości z poniżej 0,5% do 8,8%.

Jedną z metod wspomaganie procesu kinetycznego osadzania powłok jest połączenie stanowiska do niskociśnieniowego natryskiwania na zimno ze stanowiskiem stosowanym przy osadzaniu aerozolu (Rysunek 12). W tym przypadku, generator aerozolu pełni rolę podajnika materiału proszkowego, ułatwiając podawanie proszku o niewielkich rozmiarach do dyszy natryskowej pistoletu do niskociśnieniowego natryskiwania na zimno. W ten sposób skonstruowane stanowisko umożliwia prowadzenia procesu AD oraz procesu LPCS w atmosferze próżni, w skrócie natryskiwania aerozolu na zimno (*ang.* aerosol cold spray, ACS).



Rysunek 12: Schemat budowy stanowiska do natryskiwania aerozolu na zimno (aerosol cold spray) [61]

Stanowisko ACS zostało stworzone w Sieć Badawcza Łukasiewicz – Poznańskim Instytucie Technologicznym (Rysunek 13a, b) i zostało z powodzeniem zastosowane do wytwarzania powłok hydroksyapatytowych [61], tlenkowych [62], metalicznych [63] oraz kompozytu Ti-TiC [64]. Prace te przeprowadzone zostały z udziałem autora niniejszej rozprawy doktorskiej. W 2025 roku zespół z Instytutu Badań nad Ceramiką w Limoges (*ang.* Institute of Research for Ceramics, IRCER), zastosował tą metodę do wytwarzania powłok z hydroksyapatytu i tlenku itru [65].



(a)

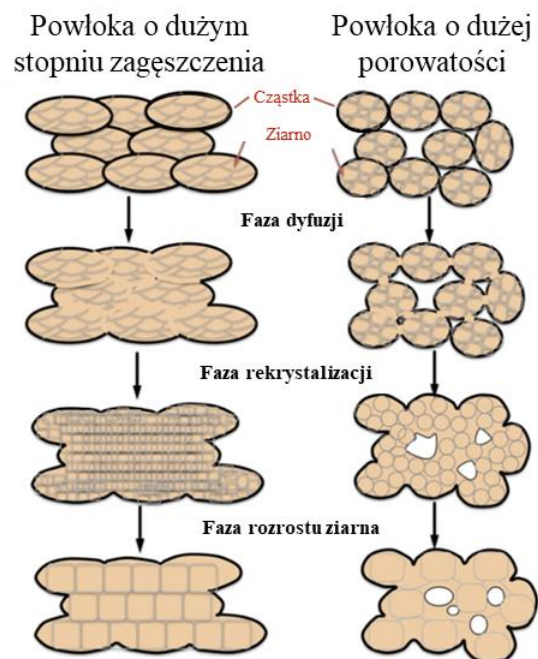


(b)

Rysunek 13: Stanowisko ACS w Łukasiewicz – Poznańskim Instytucie Technologicznym (a), wnętrze komory próżniowej i układ ruchu próbki w stanowisku ACS (b)

Oprócz modyfikacji procesowych, celem dalszej poprawy właściwości eksploatacyjnych powłok natrykiwanych kinetycznie, wykonywana jest obróbka

poprocesowa wytworzonych powłok za pomocą procesów wyżarzania (lub spiekania), przetapiania laserowego, obróbki plastycznej (np. walcowania na gorąco), obróbki cieplno-chemicznej i wielu innych [66]. Efekt poprawy właściwości eksploatacyjnych uzyskuje się głównie poprzez redukcję ilości defektów w mikrostrukturze dzięki zachodzącym procesom dyfuzyjnym, rekrytalizacji mikrostruktury oraz rozrostu ziarna (Rysunek 14) lub dalszej deformacji naniesionej powłoki. W przypadku porowatości obecnej w powłoce, pozostaje ona w mikrostrukturze i ulega zmniejszeniu oraz sferoidyzacji.



Rysunek 14: Mechanizm zmian mikrostrukturalnych w trakcie obróbki cieplnej powłok natryskiwanych na zimno [66,67]

Potencjalnie korzystną metodą obróbki poprocesowej jest proces spiekania iskrowo-plazmowego [61]. W porównaniu do standardowej metody wyżarzania, pozwala ona na wykonanie obróbki z znacznie krótszym czasie, dzięki szybkiemu nagrzewaniu i dużej dynamice procesów dyfuzyjnych w trakcie procesu spiekania. Jednocześnie, zastosowanie nagrzewania oporowego umożliwia generowanie ciepła (ciepło generowane jest w miejscach zmiany rezystywności materiału) w dwóch najbardziej niewralgicznych miejscach natrykiwanej powłoki: powierzchni styku narzędzi do spiekania z powłoką oraz styku materiału powłokowego z podłożem. Umożliwia to zwiększenie zagęszczenia powłoki w strefie o niskim stopniu deformacji, a także poprawę przyczepności, dzięki wytworzeniu dyfuzyjnego połączenia między powłoką i podłożem.

2.2.4. Natryskiwanie kinetyczne faz MAX

Ze względu na bezprzetopowy charakter procesów natryskiwania kinetycznego, stanowią one szczególnie korzystną metodę wytwarzania powłok z faz MAX, które w przypadku zastosowania innych metod natryskiwania cieplnego ulegają degradacji, tworząc strukturę zawierającą fazy węglikowe oraz międzymetaliczne [68,69]. Dotychczasowe prace wskazują na możliwość wytwarzania powłok z zastosowaniem procesu HPCS, a także AD. Obecnie, brak jest w literaturze prac, które wskazywałyby na możliwość zastosowania procesu niskociśnieniowego do wytworzenia powłoki z tej grupy materiałów [15].

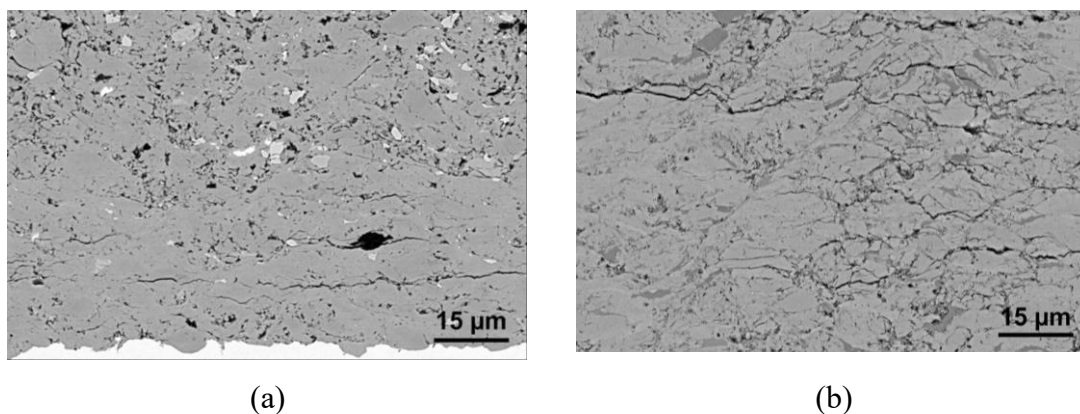
Powłoki wytwarzane metodą AD

Pierwsze prace wskazujące na możliwość wytwarzania powłok z fazy MAX – Ti_3SiC_2 opublikowane zostały przez zespół M. Piechowiak z Centrum Transferu Technologii Ceramicznych w Limoges (*ang.* Centre for Technology Transfers in Ceramics) [70,71]. Wytworzone zostały warstwy o grubości od kilku do 16 μm na podłożu szklanym. Obserwacje mikrostrukturalne wskazały na wytworzenie powłoki o dużym stopniu zagęszczenia oraz falistemu ułożeniu defektów w kierunku poprzecznym do kierunku natryskiwania. Przeprowadzone badania strukturalne wskazują na częściową amorfizację struktury w trakcie procesu osadzania, a także orientację struktury wzdłuż osi c [71]. W 2019 r. ukazała się praca, gdzie analogiczny typ powłoki o grubości 22 μm uzyskano na podłożu ze stopu niklu [72], wskazując na możliwość zastosowania metalicznego typu podłoża do procesu AD. Systematyczne podejście do oceny parametrów procesowych przedstawiono w pracy Andresa Elsenberga [73]. Wyniki prac eksperymentalnych z uwzględnieniem modeli numerycznych wskazują na znaczny wpływ wielkości cząstek na możliwość osadzania powłoki Ti_3SiC_2 metodą AD, gdzie wytworzenie powłoki było możliwe jedynie w przypadku zastosowania proszku o parametrze D_{50} (odpowiadającego medianie rozkładu wielkości cząstek) poniżej 2 μm . Wyniki modelowania procesu wskazują na udane łączenie cząstek (nadbudowywanie powłoki) po przekroczeniu krytycznej prędkości wynoszącej 350 m/s. Zastosowanie procesu wysokoenergetycznego mielenia umożliwiło uzyskanie pożądanego rozkładu wielkości cząstek oraz wytworzenie powłoki, jednak w jej mikrostrukturze zauważalna była znaczna zawartość tlenku cyrkonu, pochodzącego z materiału narzędzi

zastosowanych w procesie mielenia. Metoda AD nie została dotąd zbadana pod kątem możliwości jej zastosowania do nanoszenia powłok z faz MAX innych niż Ti_3SiC_2 .

Powłoki wytwarzane metodą CS

Pierwsze prace dotyczące natryskiwania na zimno powłok z faz MAX zostały opublikowane przez zespół z Uniwersytetu Helmuta Schmidta (*ang.* Helmut Schmidt University) [74], gdzie materiał w postaci fazy Ti_2AlC został naniesiony z zastosowaniem wysokociśnieniowego procesu natryskiwania na zimno, tworząc powłoki o grubościach powyżej 100 μm i utrzymując strukturę fazową materiału (Rysunek 15). Mikrostruktura powłok wskazuje na znacząco ilość pęknięć poprzecznych, wynikających z naprężeń ściskających w powłoce (Rysunek 15). Kolejne prace, w których wykorzystano materiał Ti_2AlC (Maxthal 211®), wskazują na uzyskanie analogicznego efektu natryskiwania na różnych podłożach: miedzi, stopu Zircalloy, stali nierdzewnej i innych [68,75,76]. W 2019 roku, zespół z Centrum Badawczego w Jülichu (*niem.* Forschungszentrum Jülich) zastosował fazę Cr_2AlC jako międzywarstwę do powłokowego systemu bariery cieplnej, na którą naniesiona została metodą atmosferycznego natryskiwania plazmowego warstwa wierzchnia tlenku cyrkonu stabilizowanego itrem [77]. Pomimo wykazania dobrego połączenia poszczególnych warstw w powłoce, testy wysokotemperaturowe przeprowadzone przez inny zespół w 2025 r. [20], wykazały stabilność tego rodzaju powłok tylko do 300 h w temperaturze 1100°C.

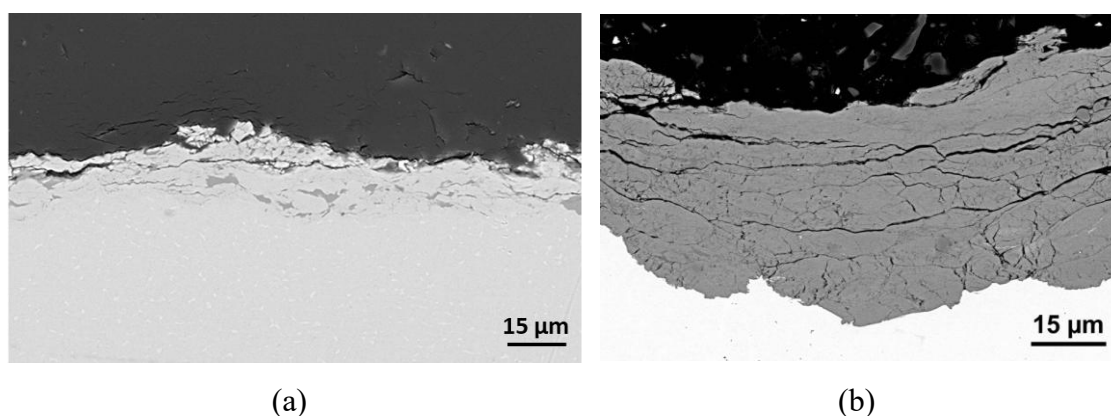


Rysunek 15: Mikrofotografia mikrostruktury powłok Ti_2AlC (a) i Cr_2AlC (b) wytworzonych metodą HPCS [78]

Główną przyczyną niszczenia tego rodzaju powłok jest formowanie się porowatej warstwy węgla chromu, w wyniku dyfuzji aluminium, które ulega utlenieniu. Mimo tego, powłoki te wykazały się znacznie dłuższą żywotnością niż powłokowe bariery

cieplne z międzywarstwą składającą się ze stopu CoNiCrAlY, które uległy zniszczeniu po 150 h testu.

W 2021 r. ukazały się dwie prace wskazujące na możliwość wytwarzania powłok z faz Ti_3AlC_2 i Ti_3SiC_2 [78,79]. Obie prace wskazują na znaczne trudności w osadzaniu faz MAX o stechiometrii 312 ($n=2$), wskazując jako przyczynę kruchy charakter deformacji, między innymi ze względu na wyższą wytrzymałość na ściskanie (Tabela 1) względem faz o stechiometrii 211, która utrzymuje się w zakresie temperatury do $1000^\circ C$ (nagrzanie materiału powyżej tej temperatury przekracza możliwości obecnie stosowanych systemów HPCS – Tabela 3) [78], w wyniku czego natryskiwane cząstki posiadają ograniczoną zdolność do plastycznej deformacji (etap 2 i 3 – Rysunek 6b). Uzyskane warstwy charakteryzowały się ograniczoną grubością, ze względu na brak zdolności do nadbudowywania warstwy, a także znaczną ilością pęknięć poprzecznych w mikrostrukturze powłoki (Rysunek 16).



Rysunek 16: Mikrofotografia mikrostruktury powłok Ti_3AlC_2 (a) i Ti_3SiC_2 (b) wytworzonych metodą HPCS [78,79]

Według najlepszej wiedzy autora, obecnie nie opublikowano prac, w których powłokę z dowolnej fazy MAX wytworzono z zastosowaniem procesu LPCS [15]. Wskazane trudności w ramach prac z wariantem wysokociśnieniowym wskazują na konieczność uzyskania znacznie większej prędkości cząstek ($700\text{--}800\text{ m/s}$) [78], niż obecnie umożliwiają to systemy LPCS ($400\text{--}550\text{ m/s}$) [80]. Możliwość wytwarzania warstw faz MAX metodą AD [71-73], gdzie ta prędkość jest znacznie niższa ($150\text{--}250\text{ m/s}$) [81] wskazuje na istnienie luki badawczej, którą można zapełnić stosując nowy typ metody jaką jest natryskiwanie aerozolu na zimno.

3. WNIOSKI Z ANALIZY STANU TECHNIKI

Fazy MAX stanowią grupę materiałów węglkowych, które ze względu na swój dualny (metalowo-ceramiczny) charakter, posiadają znaczny potencjał do wykorzystania w aplikacjach wysokotemperaturowych w przemyśle. Głównymi ograniczeniami dla zastosowań tych materiałów jest obecnie brak procesów syntezy, pozwalających na otrzymywanie tych materiałów w dużej ilości, jednocześnie zachowując wysoką czystość fazową, kluczową dla zapewnienia właściwości eksploatacyjnych wytworzonych z nich elementów.

Metody natryskiwania cieplnego są korzystnym sposobem wytwarzania powłok i regeneracji powierzchni z punktu widzenia czasu i kosztów wytwarzania. W celu nanoszenia materiałów o mikrostrukturze szczególnie wrażliwej na degradację (m. in. pod wpływem temperatury) najbardziej adekwatnym jest zastosowanie metod natryskiwania kinetycznego – natryskiwania na zimno i osadzania aerozolu, w przypadku których osadzanie powłoki opiera się na deformacji cząstek w stanie stałym.

Dostępna literatura wskazuje na możliwość stosowania faz MAX jako powłok wytwarzanych metodami wysokociśnieniowego natryskiwania na zimno i osadzania aerozolu, stanowiąc alternatywę dla nadstopów niklu, stopów kobaltu, a także stopów o wysokiej entropii, w porównaniu do których wykazują znacznie większą trwałość w warunkach wysokotemperaturowych.

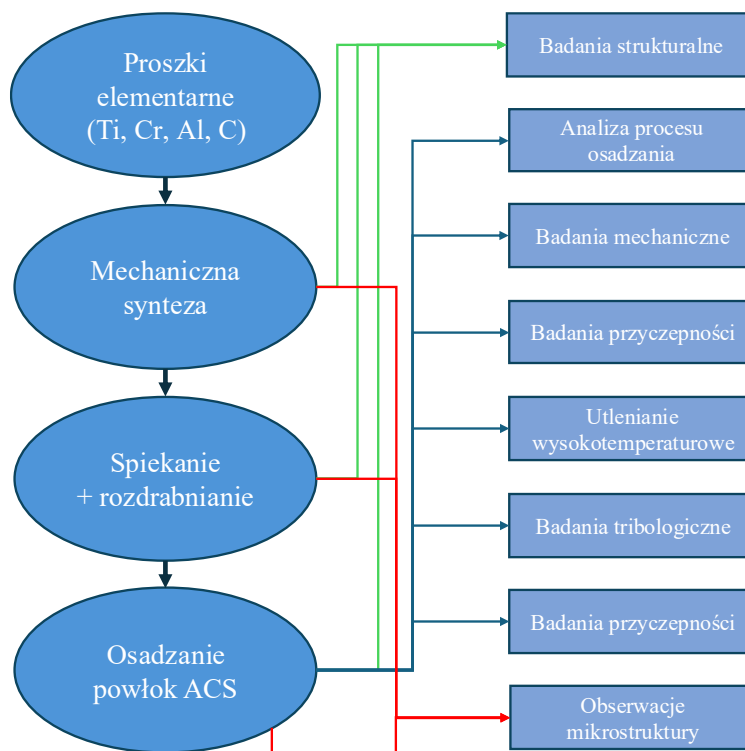
Dotychczas, według najlepszej wiedzy autora, nie opublikowano prac wskazujących na możliwość wytwarzania powłok na bazie faz MAX z wykorzystaniem niskociśnieniowego natryskiwania na zimno. Jednocześnie ilość prac, które opisują właściwości eksploatacyjne powłok z faz MAX, takie jak odporność korozyjna, odporność na zużycie przez tarcie, odporność na utlenianie, a także właściwości mechaniczne tych powłok ograniczona jest do kilku pozycji. Oznacza to, że ten obszar badawczy jest wciąż niewystarczająco poznany i wymagane są dalsze prace badawcze mające na celu wniesienie nowej wiedzy do procesu natryskiwania aerozolu na zimno, bazującego na prowadzeniu procesu LPCS, z wykorzystaniem generatora aerozolu i komory próżniowej stosowanymi w metodzie AD.

4. CEL ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Celem niniejszej rozprawy było opracowanie technologii wytwarzania powłok z faz MAX: Ti_2AlC , Cr_2AlC oraz Ti_3AlC_2 metodą natryskiwania aerozolu na zimno. W tym celu, opracowana została technologia wytwarzania faz MAX z proszków elementarnych metodą mechanicznej syntezy (*ang.* mechanical alloying, MA) oraz spiekania iskrowo-plazmowego.

Wytworzone tą technologią materiały posłużyły do opracowania parametrów procesowych natryskiwania aerozolu na zimno, umożliwiających wytwarzanie powłok z faz MAX o możliwie najmniejszej ilości defektów mikrostruktury. Wytworzone powłoki poddane zostały obróbce poprocesowej w postaci procesów spiekania swobodnego i spiekania iskrowo-plazmowego, celem oceny ich wpływu na mikrostrukturę uzyskanych powłok.

Ostatnim celem pracy była analiza właściwości eksploatacyjnych powłok: właściwości mechanicznych z zastosowaniem metody indentacji, odporności na zużycie przez tarcie, odporności na korozję oraz odporności na utlenianie.



Rysunek 17: Schemat badawczy rozprawy doktorskiej

5. METODYKA BADAWCZA

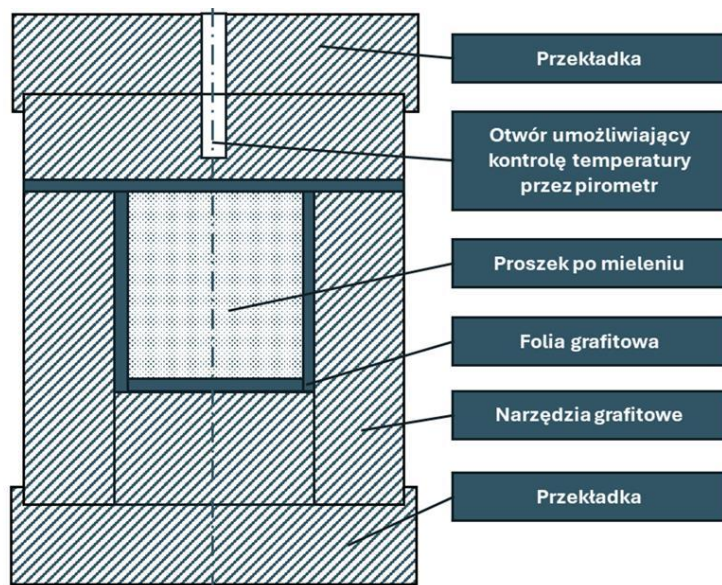
5.1. Wytwarzanie faz MAX oraz powłok

5.1.1. Mechaniczna synteza

Do procesu mechanicznej syntezy zastosowano proszki elementarne: chromu (<45 μm , 99,5%, KAMB Import Export, Warszawa, Polska), tytanu (<45 μm , 99,5%, AEM Deposition, Hunan, Chiny), aluminium (150–250 μm , 98,5%, ChemPUR, Karlsruhe, Niemcy), oraz grafitu syntetycznego (7–11 μm , >99%, Thermo Fisher Scientific, Waltham, Stany Zjednoczone). Celem otrzymania faz MAX, proces mechanicznej syntezy wykonano z zastosowaniem dwóch młynków planetarnych: Pulverisette 5 Premium Line (Fritsch GmbH, Idar-Oberstein, Niemcy) wyposażonego w moduł pomiaru ciśnienia oraz temperatury w trakcie mielenia oraz Pulverisette 5 Classic Line (Fritsch GmbH, Idar-Oberstein, Niemcy). Mechaniczną syntezę wykonano z użyciem narzędzi (misy i młynków) wykonanych z węgliku wolframu (WC-12% wag. Co), ze stosunkiem masy kulek mielących do proszku 10:1. Zmiany strukturalne w materiale analizowano po następujących odstępach czasu: 5 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 8 h, 10 h, 12 h.

5.1.2. Spiekanie iskrowo-plazmowe

Po zakończonej syntezie materiał proszkowy został umieszczony w narzędziach grafitowych gatunku 2334 (Mersen, Gennevilliers, Francja) przystosowanych do przeprowadzania spiekania w sposób bezciśnieniowy (Rysunek 18). Celem m.in. zapewnienia kontaktu elektrycznego pomiędzy poszczególnymi elementami zestawu narzędziowego umieszczono folię grafitową Papyex N998 (Mersen, Gennevilliers, Francja) o grubości 0,4 mm.



Rysunek 18: Schemat złożonego zestawu narzędzi użytego w procesie bezciśnieniowego spiekania iskrowo-plazmowego

Proces spiekania iskrowo-plazmowego przeprowadzono z zastosowaniem urządzenia HP D 25/3 (FCT Systeme GmbH, Frankenblick, Niemcy). Zastosowano następujące parametry procesowe: szybkość nagrzewania: 100°C/min, temperatura spiekania: 1100°C, czas wygrzewania: 15min. Wszystkie operacje do momentu spiekania zostały wykonane w komorze rękawicowej LABstar Pro (MBRAUN, Stratham, New Hampshire, Stany Zjednoczone) w atmosferze argonu celem uniknięcia kontaktu materiału z tlenem.

5.2. Natryskiwanie aerozolu na zimno (aerosol cold spray)

Efekty procesu natryskiwania są silnie zależne nie tylko od parametrów procesowych, ale też stanu materiału powłokowego oraz typu i sposobu przygotowania podłoża. Procedurę wytwarzania powłok podzielono zatem na 3 etapy: przygotowanie podłoża, przygotowanie materiału proszkowego oraz opracowanie procesu natryskiwania.

5.2.1. Przygotowanie podłoża

Jako podłoże zastosowano próbki wykonane ze stali S235 w kształcie walca o średnicy $\varnothing 25,4 \pm 0,1$ mm oraz wysokości $6,0 \pm 0,1$ mm. Próbki te zostały uzyskane metodą cięcia za pomocą elektrodrażarki drutowej. Podłoże przed procesem natryskiwania zostało poddane obróbce strumieniowo-ściernej w kabinie śrutowniczej MATTblast (MATT, Jaktorów-Kolonia, Polska) z zastosowaniem korundu o gradacji F40 (CoruMATT 99A, MATT, Jaktorów-Kolonia, Polska), a następnie mikrokulek szklanych

o wielkości 40–70 μm (GlassMATT, MATT, Jaktorów-Kolonia, Polska) w celu usunięcia zakleszczonych cząstek korundu z powierzchni po poprzednim etapie. Bezpośrednio przed procesem natryskiwania podłoża zostały odfuszczone w myjce ultradźwiękowej Sonic-14 (POLSONIC Palczyński Sp. J., Warszawa, Polska) w izopropanolu przez 10 min.

5.2.2. Przygotowanie materiału powłoki

Spieczony materiał rozdrobniono z użyciem młódcy agatowej oraz przesiano z zastosowaniem wytrząsarki laboratoryjnej Analysette Pro (Fritsch GmbH, Idar-Oberstein, Niemcy). W wyniku przesiania materiał podzielono na 3 frakcje: $<45 \mu\text{m}$, $45\text{--}80 \mu\text{m}$ oraz $80\text{--}150 \mu\text{m}$, na których przeprowadzono ocenę procesu natryskiwania. Osadzanie powłoki i przyrost masy próbek wykazano jedynie w przypadku frakcji $<45 \mu\text{m}$ i dalsze próby wykonano z jej użyciem. Materiał przed procesem natryskiwania wysuszono w temperaturze 200°C w próżni przez co najmniej 8 h, a następnie przechowywano w eksykatorze w celu ochrony przed zawilgoceniem.

5.2.3. Parametry i analiza efektów procesu osadzania

Proces osadzania powłok przeprowadzono z zastosowaniem stanowiska ACS (Rysunek 13) będącego na wyposażeniu Sieć Badawcza Łukasiewicz – Poznańskiego Instytutu Technologicznego. W Tabeli 5 przedstawiono parametry procesu osadzania. Dobór optymalnych parametrów procesu (ciśnienia gazu procesowego oraz odległości dyszy natryskowej od próbki) przeprowadzono stosując materiał Ti_2AlC . Zoptymalizowane parametry procesowe zastosowano do wytwarzania powłok Ti_3AlC_2 oraz Cr_2AlC .

Tabela 5: Parametry procesu osadzania z aerozolu

Ciśnienie w komorze próżniowej	25–40 mbar
Rodzaj i ciśnienie gazu w generatorze Przepływ aerozolu	Azot, 0,01–0,2 bar ok. 200 l/h
Rodzaj i ciśnienie gazu procesowego	Sprężone powietrze, 4–8 bar
Temperatura strumienia natryskowego	600°C
Prędkość przesuwu próbki	2,5 mm/s
Odległość wylotu dyszy od próbki	5–15 mm

W ramach prac przeprowadzono analizę wyników procesu osadzania. Przed oraz po procesie osadzania wykonano pomiar masy oraz grubości podłoża. Zastosowano

mikrometr elektroniczny o rozdzielczości 0,001 mm (Mitutoyo Corporation, Kawasaki, Japonia), a pomiar masy przeprowadzono na dwóch wagach: generator aerozolu zważono na wadze PS.3500.R2.M (Radwag, Radom, Polska), a podłoża z użyciem wagi Explorer EX225DM (Ohaus Corporation, Nänikon, Szwajcaria). Wydajność osadzania (*ang.* deposition efficiency, DE) obliczono na podstawie równania 8:

$$DE = \frac{m_{pp} - m_{ppo}}{m_{gp} - m_{gpo}} * 100\% \quad \text{Równanie 8}$$

m_{pp} – masa próbki przed procesem natryskiwania [g],

m_{ppo} - masa próbki po procesie natryskiwania [g],

m_{gp} – masa generatora przed procesem natryskiwania [g],

m_{gpo} – masa generatora po procesie natryskiwania [g].

Próbki podłoża oraz powłok poddano szlifowaniu papierem ściernym o gradacji P1200 w celu uzyskania parametru chropowatości Ra poniżej 0,8 μm . W wyniku szlifowania usunięto ok. 20–30 μm powłoki.

5.3. Spiekanie powłok

Spiekanie powłok przeprowadzono w dwóch wariantach technologicznych: bezciśnieniową – przy użyciu pieca rurowego Nabertherm R170/1000/13 (Nabertherm GmbH, Lilienthal, Niemcy) oraz ciśnieniową przy zastosowaniu urządzenia HP D 25/3 (FCT Systeme GmbH, Frankenblick, Niemcy). Zoptymalizowane parametry obróbki cieplnej zestawiono w Tabeli 6.

Tabela 6: Parametry procesu spiekania powłok

	Spiekanie iskrowo-plazmowe	Spiekanie swobodne
Atmosfera spiekania	Próżnia	Argon
Szybkość nagrzewania	100°C/min	100°C/h
Temperatura spiekania	1000°C	1000°C
Czas spiekania	1 min	2 h
Ciśnienie prasowania	16 MPa	brak

5.4. Badania struktury i właściwości materiałów

5.4.1. Analiza strukturalna i fazowa metodą dyfrakcji rentgenowskiej

Badania strukturalne przeprowadzono przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Aeris Research (Malvern PANalytical, Malvern Worcestershire, Wielka Brytania) z anodą miedzianą lampy rentgenowskiej. Pomiar wykonano z następującymi parametrami: zakres pomiarowy 2θ 5–75°, czas pomiaru 118,320 s/krok, wielkość kroku 0,0217°. Analizę ilościową oraz jakościową przeprowadzono metodą Rietvelde [82] z użyciem oprogramowania HighScore Plus i bazy danych PDF 5+ (International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, Pensylwania, Stany Zjednoczone).

5.4.2. Analiza wielkości cząstek

Pomiar i analizę wielkości cząstek materiału proszkowego stosowanego do natryskiwania wykonano z zastosowaniem urządzenia Mastersizer 3000 (Malvern PANalytical, Malvern Worcestershire, Wielka Brytania). Cząstki materiału w trakcie badania dyspergowano w wodzie dejonizowanej. Ilość badanego materiału dobrano w sposób zapewniający obskurację światła (redukcję energii trafiającej do detektora) w przedziale między 5 a 15%. Czas pomiaru światłem czerwonym i niebieskim wynosił 10 s, dla każdej próbki pomiar został powtórzony pięciokrotnie. Współczynniki załamania i absorpcji światła dobrano na podstawie dostępnej literatury [83].

5.4.3. Badania mikrostruktury

Obserwacje mikrostruktury powłok (optymalizacja parametrów), śladów wytarcia po próbach tarciovo-zużyciowych, testach zarysowania oraz wgłębień po indentacji wykonano z zastosowaniem mikroskopu cyfrowego urządzenia MCT3 (Anton Paar GmbH, Graz, Austria). Obserwacje mikroskopowe materiału proszkowego oraz przekroju poprzecznego powłok wykonano z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego Auriga® CrossBeam (Carl Zeiss AG, Oberkochen, Niemcy) wyposażonego w detektor elektronów wstecznie rozproszonych oraz mikroanalizator umożliwiający wykonanie spektroskopii dyspersji energii (*ang.* energy dispersive spectroscopy, EDS).

5.4.4. Badania odporności korozyjnej

Badania odporności korozyjnej metodą potencjodynamiczną przeprowadzono z zastosowaniem systemu trójelektrodowego oraz potencjostatu SP-150 (BioLogic, Seyssinet-Pariset, Francja). Powierzchnia przed przeprowadzonym testem została oczyszczona z użyciem acetonu. Parametry próby potencjodynamicznej zestawiono w Tabeli 7.

Tabela 7: Parametry badań potencjodynamicznych

Roztwór	3,5% NaCl
Elektroda badana	Powierzchnia próbki
Elektroda referencyjna	Ag/AgCl/3.5M NaCl
Przeciwelektroda	Elektroda platynowa
Zakres potencjałów	-1–0,5 V
Szybkość zmiany potencjału	1 mV/s
Czas stabilizacji potencjału stacjonarnego	30 min

W ramach badań przeprowadzono analizę wyników pomiarów korozyjnych w odniesieniu do procesu osadzania. Uzyskane krzywe polaryzacji poddano analizie z użyciem oprogramowania EC-Lab (BioLogic, Seyssinet-Pariset, Francja). Wyznaczono styczne Tafela, na podstawie których obliczono potencjał korozyjny (E_{corr}) i prąd korozyjny (I_{corr}). Szybkość korozji (CR) próbki obliczono na podstawie Równań 9 i 10 [84]:

$$CR = \frac{I_{corr} \cdot K \cdot EW}{d \cdot A} \quad \text{Równanie 9}$$

I_{corr} – prąd korozyjny [μA],

K – stała = 3272 [$mm/A \cdot cm \cdot rok$],

d – gęstość materiału próbki [g/cm^3],

A – powierzchnia próbki [cm^2],

EW – ekwiwalent wagi [g/mol]:

$$EW = \sum n_i f_i / W_i \quad \text{Równanie 10}$$

f_i – udział masowy w stopie i-tego pierwiastka,

n_i – liczba elektronów uwolnionych podczas reakcji utleniania i-tego pierwiastka,

W_i – masa atomowa i-tego pierwiastka w stopie.

5.4.5. Badania odporności na utlenianie wysokotemperaturowe powierzchni

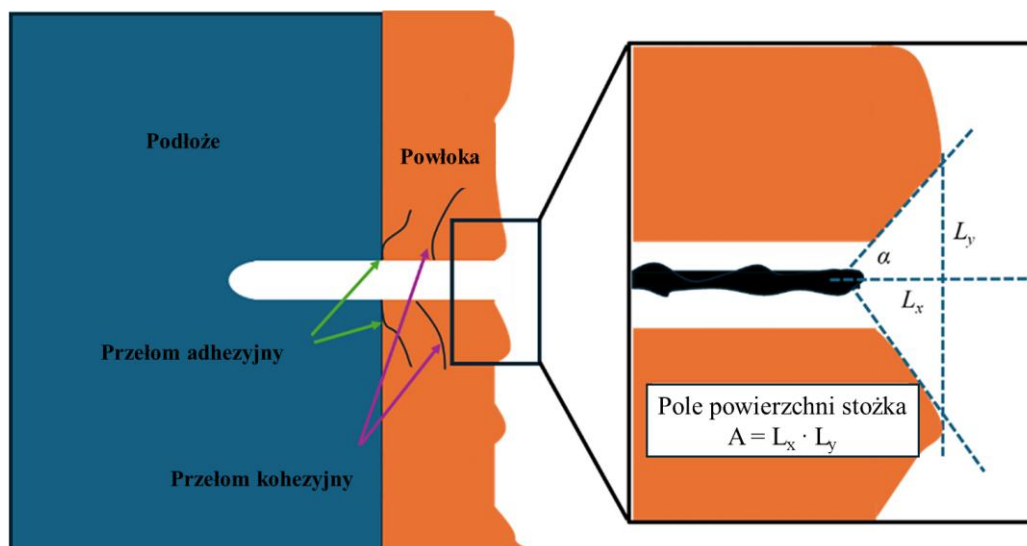
W celu zbadania odporności na utlenianie wysokotemperaturowe powierzchni, stalowe próbki z materiałem powłokowym wytrzymały w temperaturze 400, 600 i 800°C w czasie 500 h. Ocenie została poddana integralność powłoki po teście utleniania oraz zmiany strukturalne na powierzchni po wykonanym badaniu.

5.4.6. Badania właściwości mechanicznych i przyczepności

Badania właściwości mechanicznych wykonano z zastosowaniem urządzenia MCT3 (Anton Paar GmbH, Graz, Austria) za pomocą węgelnika Vickersa. Pomiary wykonano z następującymi parametrami: siła nacisku: 100 mN, szybkość obciążania/odciążania: 100 mN/min, czas wytrzymania przy zadanej sile nacisku: 10 s. Średnie wartości twardości instrumentalnej oraz modułu sztywności zostały obliczone metodą Oliviera i Pharra [85].

Pomiar przyczepności powłok wykonano za pomocą testera PosiTector AT-A (DeFelsko Corporation, Ogdensburg, Nowy Jork, Stany Zjednoczone) zgodnie z normą ASTM D4541 [86]. W teście zastosowano grzybki pomiarowe o średnicy 10 mm (pozwalające na pomiar przyczepności do 96 MPa). Do przymocowania grzybka pomiarowego do próbki użyto kleju Epidian 100 (Sarzyn Chemical Sp. z o. o., Nowa Sarzyna, Polska). Klejenie przeprowadzono w temperaturze 180°C przez 4 h w suszarce próżniowej (Chemland, Stargard, Polska). Test wykonano z przyrostem naprężenia rozciągającego 1 MPa/s.

Przyczepność powłok została dodatkowo zbadana z zastosowaniem techniki zarysowania za pomocą końcówki diamentowej ($R = 100 \mu\text{m}$ oraz kąt rozwarcia 120°). Długość zarysowania, prędkość oraz stała siła obciążająca wynosiły odpowiednio 0,25 mm, 0,25 mm/min i 1, 2, 3, 4, 5 N. W celu oceny kohezji powłoki porównano pole powierzchni przekroju stożka powstałego w wyniku usunięcia powłoki przy wyjściu węgelnika z jej przekroju (Rysunek 19).



Rysunek 19: Schemat metody pomiaru pola przekroju stożka powstałego w wyniku rozerwania powłoki [87,88]

5.4.7. Badania tarciovo-zużyciowe

Wytworzone powłoki zostały poddane testom odporności na zużycie przez tarcie z wykorzystaniem testera T-21 (Łukasiewicz – ITEE, Radom, Polska), w skojarzeniu typu kula-tarcza. Badania przeprowadzono z użyciem kulki z azotku krzemu (Si_3N_4) o średnicy 10 mm jako przeciwpróbki, z obciążeniem 5 N. Droga tarcia wynosiła 500 m. Podłoże referencyjne oraz próbki poddano szlifowaniu papierem ściernym o gradacji P1200 w celu uzyskania chropowatości poniżej $0,8 \mu\text{m}$, zgodnie z normą ASTM G99 [89]. Testy przeprowadzono w temperaturze: pokojowej, 200, 400 oraz 600°C w atmosferze powietrza. Wskaźnik zużycia objętościowego został obliczony na bazie Równań 11 i 12:

$$I = \frac{\Delta V}{F \cdot s} \left[\frac{\text{mm}^3}{\text{N} \cdot \text{m}} \right] \quad \text{Równanie 11}$$

s – droga tarcia [m],

F – Siła obciążająca [N],

ΔV – ubytek objętości próbki [mm^3]:

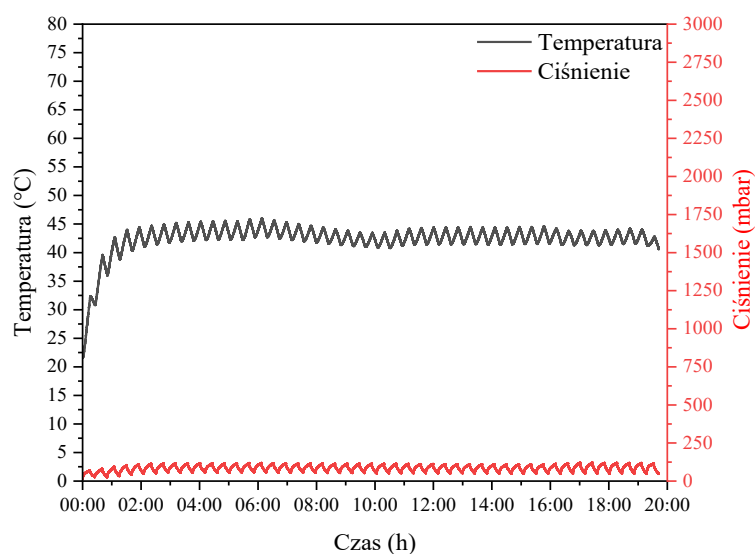
$$\Delta V = \frac{\pi(\text{promień śladu zużycia})(\text{szerokość śladu tarcia})}{6(\text{promień przeciwpróbki} - \text{kulki})} [\text{mm}^3] \quad \text{Równanie 12}$$

6. WYNIKI I Dyskusja

6.1. Analiza procesu syntezy faz MAX

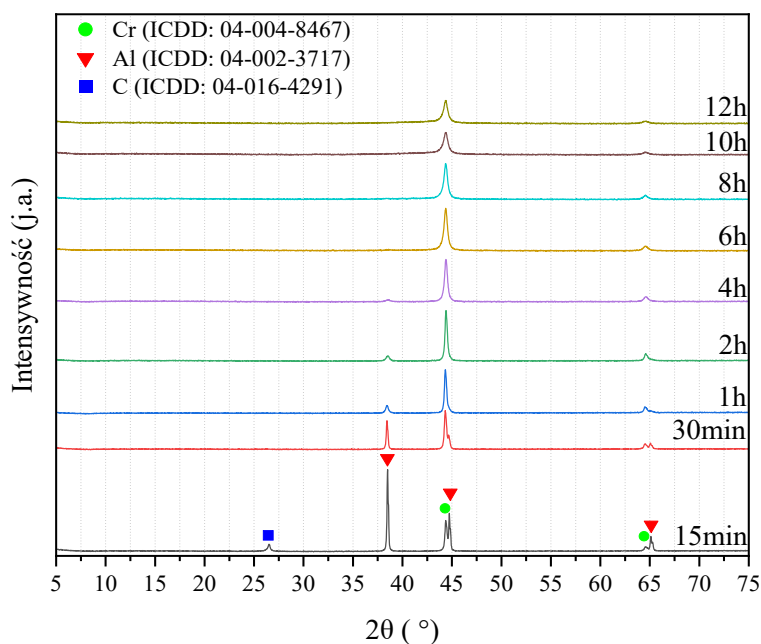
6.1.1. Mechaniczna synteza

Mechaniczna synteza została zastosowana do otrzymania faz MAX. W trakcie mielenia mieszaniny 2Cr-Al-C temperatura ustabilizowała się na poziomie 40–45°C (Rysunek 20a), a także nie zaobserwowano znacznych zmian ciśnienia wewnątrz misy mielącej. Wskazuje to na brak reakcji, które powodowałyby wydzielanie ciepła lub gazów w trakcie mielenia. Wyniki badań strukturalnych z zastosowaniem dyfrakcji rentgenowskiej (Rysunek 20b) wskazują na stopniowy zanik pików dyfrakcyjnych świadczących o obecności grafitu oraz aluminium. Jednocześnie zauważalne jest zwiększenie intensywności pików świadczących o obecności fazy na bazie chromu, wskazując na stopniowe rozpuszczanie składników mieszaniny w osnowie tego metalu.



(a)

Rysunek 20: Wykres zmian temperatury i ciśnienia (a), dyfraktogramy zmian strukturalnych (b) w trakcie procesu mechanicznej syntezy mieszaniny 2Cr-Al-C



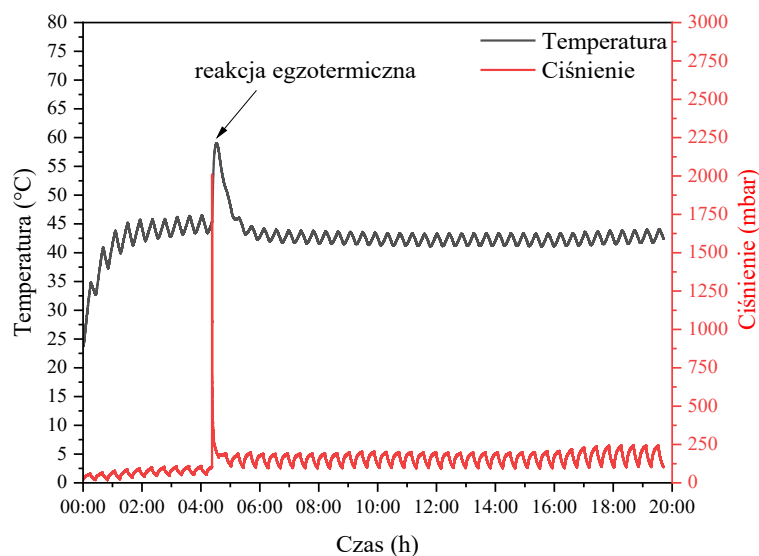
(b)

Rysunek 20 c.d.: Wykres zmian temperatury i ciśnienia (a), dyfraktogramy zmian strukturalnych (b) w trakcie procesu mechanicznej syntezy mieszaniny 2Cr-Al-C

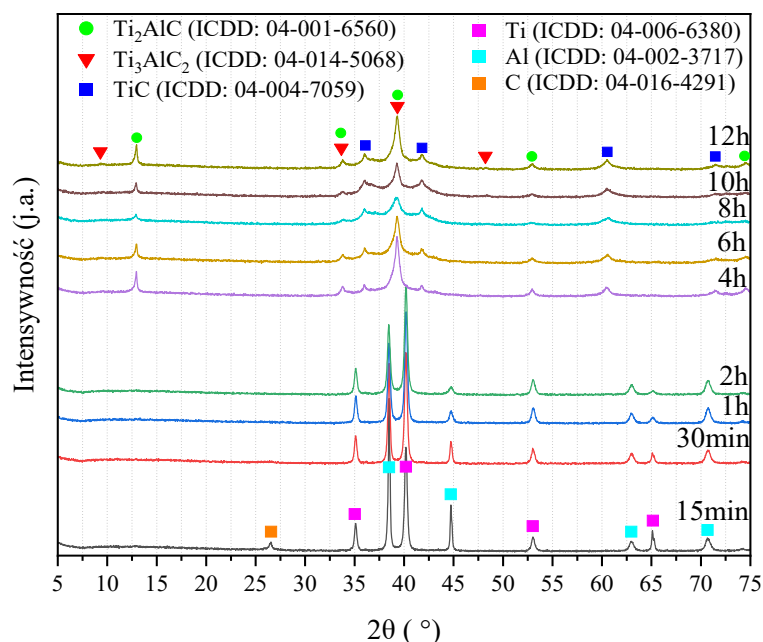
Podczas mechanicznej syntezy mieszaniny 2Ti-Al-C, po 4 h procesu (ok. 2,5 h mielenia), zauważalny jest drastyczny wzrost temperatury i ciśnienia do wartości ok. 60°C oraz 2 bar (Rysunek 22a), które następnie ulegają obniżeniu do poziomów odpowiadających przebiegowi mielenia mieszaniny z wykorzystaniem chromu. Wskazuje to na pojawienie się reakcji egzotermicznej tytanu z węglem i formowanie węgliku tytanu (Równanie 3). Po zatrzymaniu procesu mielenia zaraz po reakcji egzotermicznej, we wnętrzu misy znajdują się granule (Rysunek 21), co wskazuje na lokalne nagrzewanie materiału proszkowego do temperatury powyżej temperatury topnienia aluminium lub zgrzewanie cząstek w trakcie reakcji fazy międzymetalicznej Ti-Al oraz TiC, zgodnie z przebiegiem reakcji wskazanych w Równaniach 1, 2, oraz 4–6.



Rysunek 21: Wnętrze misy mielącej po reakcji egzotermicznej



(a)

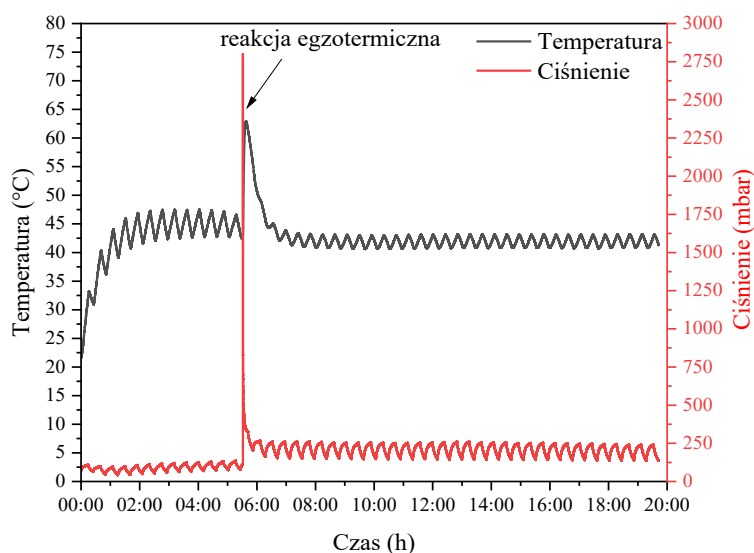


(b)

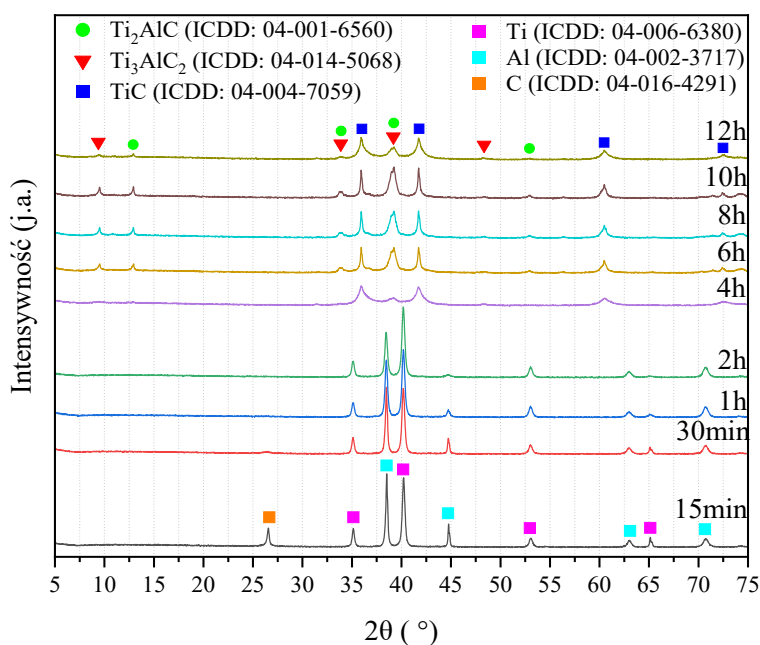
Rysunek 22: Wykres zmian temperatury i ciśnienia (a), dyfraktogramy zmian strukturalnych (b) w trakcie procesu mielenia mieszaniny 2Ti-Al-C

Wyniki dyfrakcji rentgenowskiej (Rysunek 22b) wskazują na analogiczne stopowanie aluminium i grafitu w tytanie do około 2 h mielenia, po których zachodzi samorozwijająca reakcja, co zostało opisane we wcześniejszych pracach [90]. W jej wyniku dochodzi do wytworzenia struktury składającej się z niestechiometrycznego węgliku tytanu oraz fazy MAX Ti_2AlC i śladowych ilości fazy Ti_3AlC_2 . W zakresie od 4 do 12 h procesu zauważalny jest minimalny wzrost intensywności pików odpowiadających fazie Ti_2AlC oraz zmniejszanie intensywności pików odpowiadających

TiC. Zmiany strukturalne przebiegały w sposób analogiczny do przedstawionego w publikacji z Islamskiego Uniwersytetu Azad (*ang.* Islamic Azad University) [91], gdzie po 12 h mielenia uzyskano strukturę składającą się głównie z faz Ti_2AlC oraz TiC, a po 24 h mielenia uzyskany został niewielki wzrost udziału fazy Ti_2AlC .



(a)



(b)

Rysunek 23: Wykres zmian temperatury i ciśnienia (a), dyfraktogramy zmian strukturalnych (b) w trakcie procesu mechanicznej syntezy mieszaniny 3Ti-Al-2C

Proces mechanicznej syntezy mieszaniny Ti-Al-C w stechiometrii 3:1:2 przebiegał w analogiczny sposób do mieszaniny w stechiometrii 2:1:1. Zaobserwowany

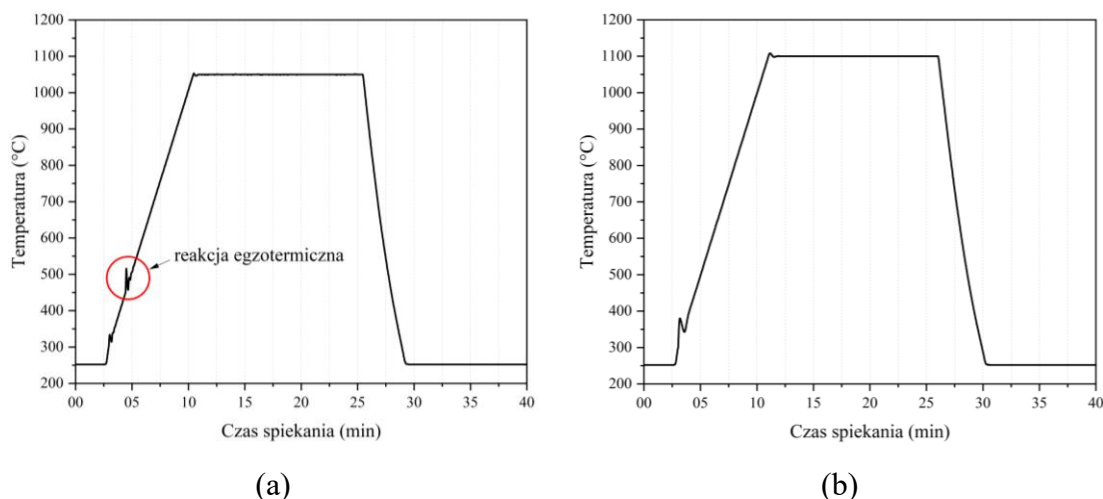
przebieg reakcji egzotermicznej wskazuje na nieznacznie większy wzrost temperatury i ciśnienia względem poprzedniego procesu, co uzasadnione jest zwiększonym udziałem tytanu i węgla (grafitu) w mieszaninie. W wyniku reakcji ponownie uzyskana została mieszanina faz: TiC, Ti₂AlC oraz Ti₃AlC₂, ze znacznie zmniejszoną zawartością faz MAX, co jest wynikiem obniżonej zawartości aluminium zdolnego do formowania tej fazy w podwyższonej temperaturze.

Brak przemiany fazowej w przypadku mieszaniny Cr-Al-C, a także niekompletna przemiana fazowa mieszanin proszkowych opartych na tytanie wymusza zastosowanie dwuetapowego procesu łączącego mechaniczną syntezę oraz spiekanie iskrowo-plazmowe, który umożliwi dalszą przemianę fazową, celem uzyskania faz MAX o znacznie wyższej czystości [92-94].

Przeprowadzona w późniejszym etapie optymalizacja stechiometrii wykazała konieczność zastosowania zarówno 10% mas. nadstechiometrii aluminium dla każdej z wymienionych mieszanin oraz 10% mas. podstechiometrii grafitu, celem kompensacji strat wynikających z częściowego odparowania aluminium oraz nadmiaru węgla spowodowanego dyfuzją węgla z narzędzi stosowanych w trakcie spiekania.

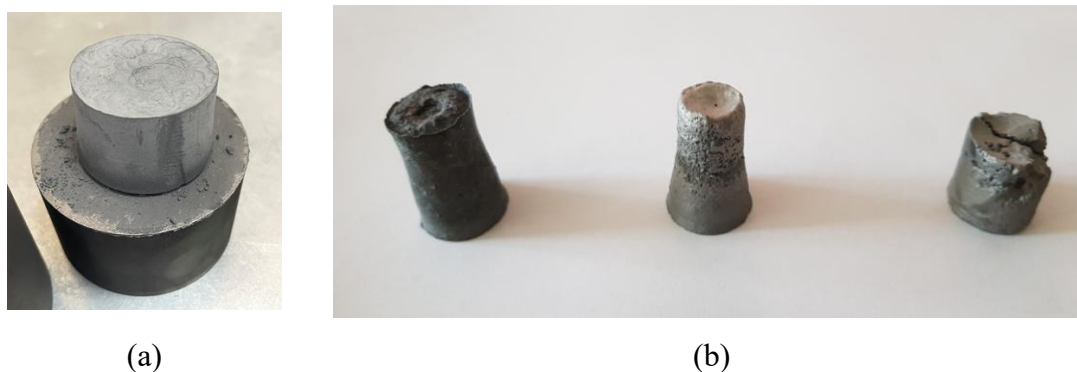
6.1.2. Spiekanie iskrowo-plazmowe

Kolejnym etapem procesu syntezy faz MAX był proces bezciśnieniowego spiekania iskrowo-plazmowego proszków po procesie mechanicznej syntezy. W trakcie spiekania mieszaniny proszków elementarnych (2Ti-Al-C), nie poddanych wcześniejszemu procesowi mechanicznej syntezy zauważalny jest znaczny wzrost temperatury po osiągnięciu ok. 600°C (Rysunek 24a). Jest on związany z analogiczną reakcją egzotermiczną, która następuje w trakcie procesu mechanicznej syntezy. W trakcie procesu spiekania utrudnia ona kontrolę temperatury, a także doprowadza do lokalnego przegrzania materiału, powodując rozkład syntezowanej fazy MAX zgodnie z Równaniem 7. Zmiany temperatury w czasie spiekania mieszaniny po procesie mechanicznej syntezy (Rysunek 24b) potwierdzają wyeliminowanie reakcji egzotermicznej z procesu SPS. Z punktu widzenia skalowalności metody, znacznie korzystniejszym wariantem jest inicjowanie tej reakcji w trakcie procesu mechanicznej syntezy, w którym nadmiar wydzielonego ciepła odebrany jest przez narzędzia mielące o znacznie niższej temperaturze.



Rysunek 24: Porównanie zmian temperatury w trakcie spiekania mieszanki 2Ti-Al-C bez procesu mechanicznej syntezy (a), po procesie mechanicznej syntezy (b)

W wyniku procesu bezciśnieniowego spiekania iskrowo-plazmowego uzyskano materiał w formie porowatego walca. Brak widocznego zwężenia na bocznych ściankach spieku (Rysunek 25a) wskazuje na brak lub ograniczony udział fazy ciekłej w trakcie spiekania. Jest to spowodowane związaniem wolnego aluminium w trakcie procesu mechanicznej syntezy.

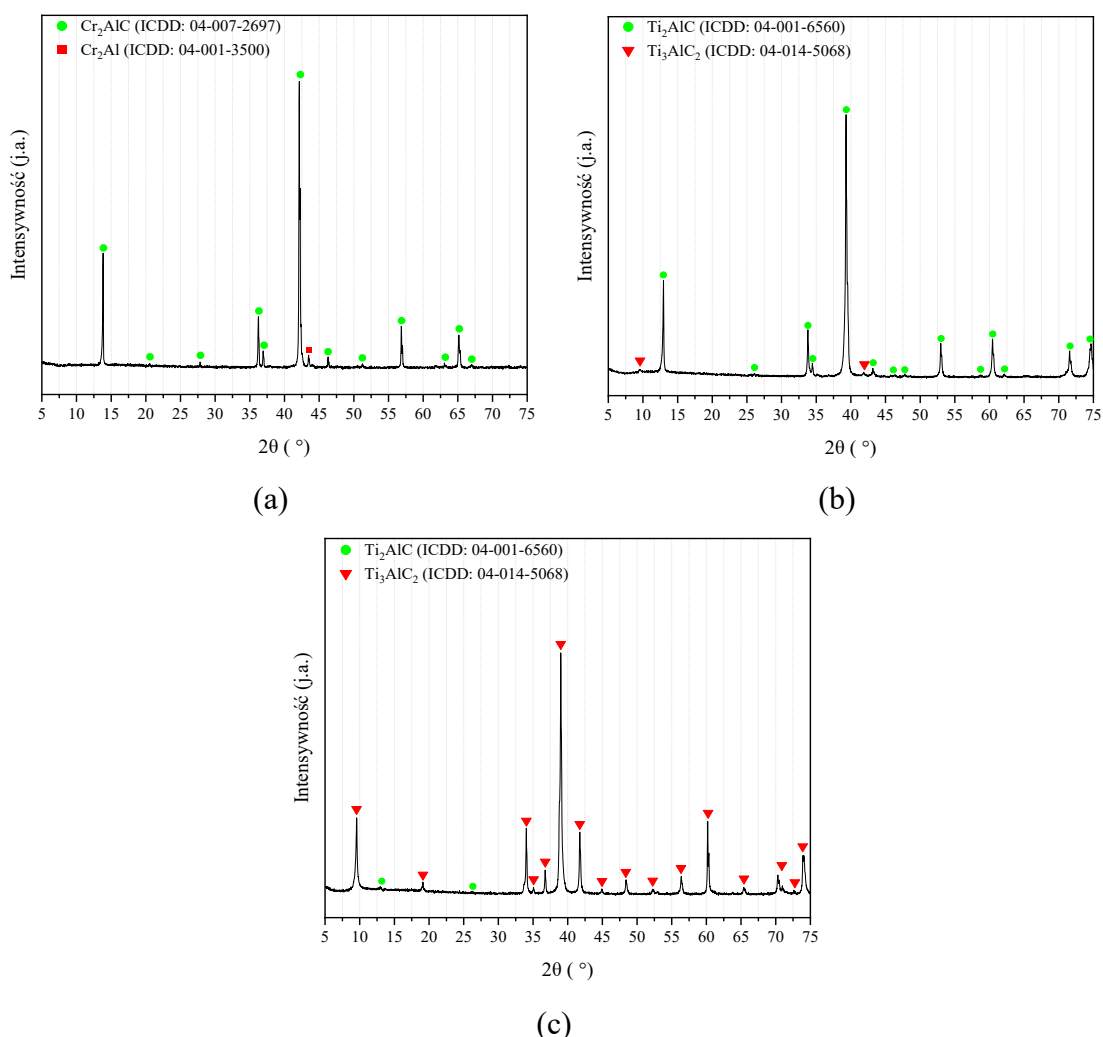


Rysunek 25: Fotografie spieków fazy Ti_2AlC uzyskane z wykorzystaniem procesu MA-SPS (a), oraz wyłącznie procesu SPS (b) w temperaturze 1100°C (lewy), 1200°C (środkowy) oraz 1300°C (prawy)

Efekt ten umożliwia znaczne ograniczenie potencjalnej segregacji wynikającej z transportu ciekłego aluminium (Rysunek 25b) w kierunku dolnej części spieku, a co za tym idzie uzyskanie homogenicznego składu fazowego w całej objętości próbki. Ułatwia on także potencjalne rozkruszenie materiału do formy proszku, które wykonano za pomocą młóczka agatowego ze względu na utrzymanie znacznej porowatości spieku.

Uzyskany materiał proszkowy poddano badaniom struktury metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Uzyskane dyfraktogramy proszków Cr_2AlC , Ti_2AlC oraz Ti_3AlC_2

(Rysunek 26) wskazują na przeważającą ilość docelowej fazy MAX, z niewielką ilością zanieczyszczeń w postaci faz MAX o innej stechiometrii w przypadku związków zawierających tytan, oraz fazy międzymetalicznej Cr_2Al w przypadku Cr_2AlC .



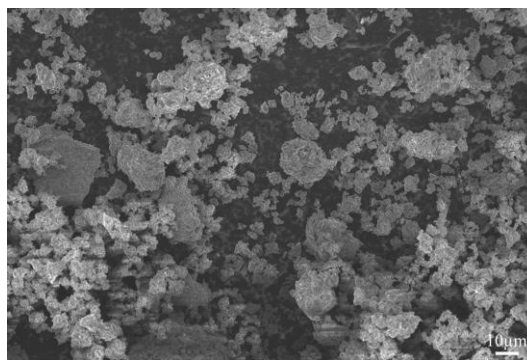
Rysunek 26: Dyfraktogramy faz MAX uzyskanych po procesach mechanicznej syntezy i spiekania iskrowo-plazmowego: Cr_2AlC (a), Ti_2AlC (b), Ti_3AlC_2 (c)

Wyniki ilościowej analizy składu fazowego metodą Rietvelda wskazują na otrzymanie faz MAX o czystości powyżej 98% mas. (Tabela 8), która jest wystarczająca do zastosowania tego materiału do wytwarzania powłok metodą natryskiwania. Uzyskana czystość materiałów proszkowych jest bliska lub wyższa niż raportowana we wcześniejszych pracach łączących techniki mechanicznej syntezy oraz spiekania [91,95,96].

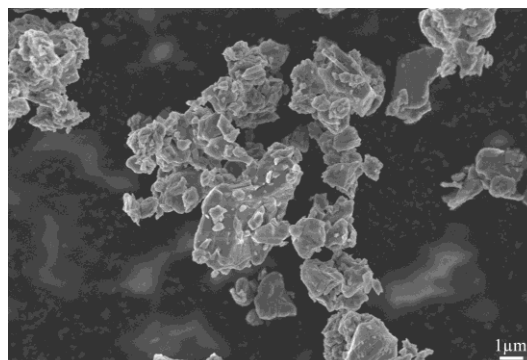
Tabela 8: Wyniki ilościowej analizy składu fazowego metodą Rietvelda otrzymanych faz MAX

	Ti_2AlC	Cr_2AlC	Ti_3AlC_2
Skład	Ti_2AlC – 98,1 % mas.	Cr_2AlC – 99,4% mas.	Ti_3AlC_2 – 99,4% mas.
fazowy	Ti_3AlC_2 – 1,9 % mas.	Cr_2Al – 0,6% mas.	Ti_2AlC – 0,6% mas.

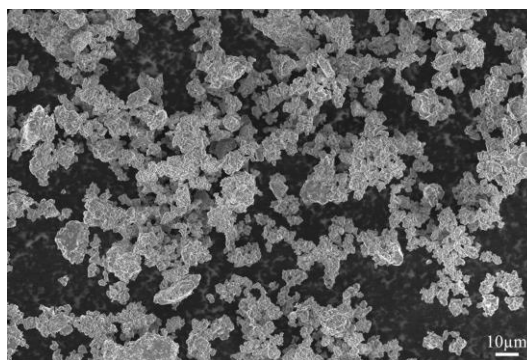
Mikrofotografie wytworzonych materiałów proszkowych (przesianych przez sito o wielkości oczek 45 μm) uzyskane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (Rysunek 27a, c, e) wskazują na obecność zarówno agregatów, jak i aglomeratów o wielkości kilkunastu μm składających się z pierwotnych cząstek, których wielkość wynosi od 1 do 3 μm (Rysunek 27b, d, f).



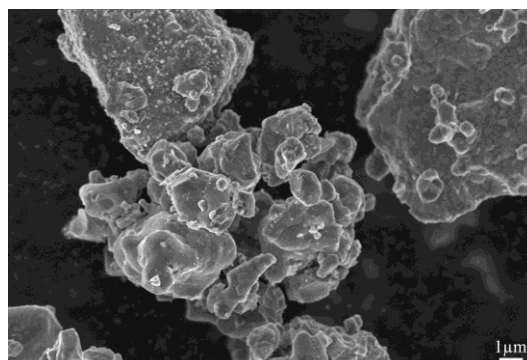
a)



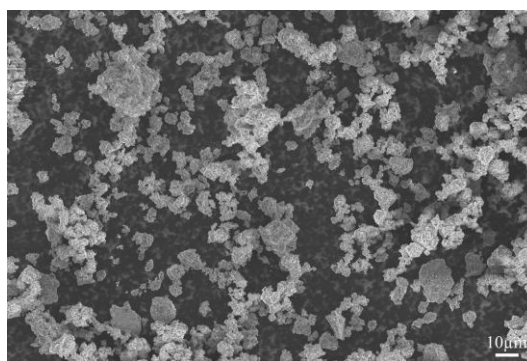
b)



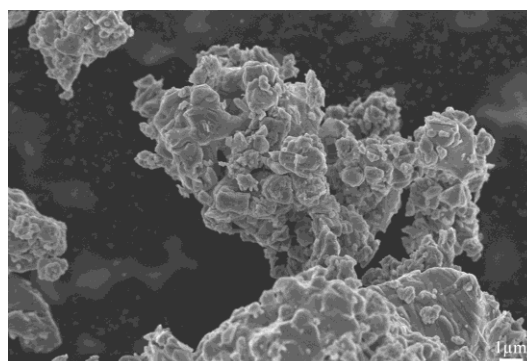
c)



d)



e)



f)

Rysunek 27: Mikrofotografie SEM morfologii materiału proszkowego: Ti_2AlC , powiększenie 500x (a), Ti_2AlC , powiększenie 5000x (b), Cr_2AlC , powiększenie 500x (c), Cr_2AlC , powiększenie 5000x (d), Ti_3AlC_2 , powiększenie 500x (e), Ti_3AlC_2 , powiększenie 5000x (f)

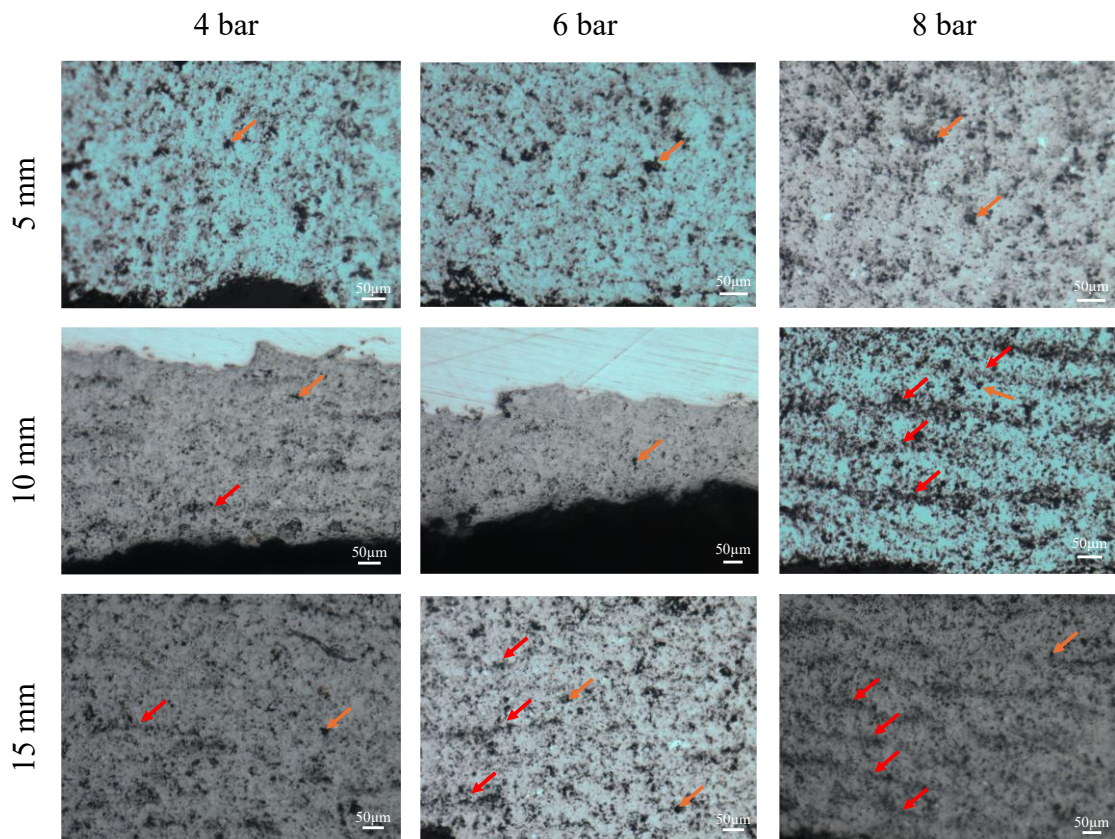
Przedstawiona metodyka syntezy faz MAX została zastosowana przez autora do wytwarzania układów trójskładnikowych, jak i czteroskładnikowych z wykorzystaniem

szerokiej gamy metali przejściowych, takich jak wanad, niob, tytan, chrom oraz inne. Szczegółowe wyniki tych prac, zostały przedstawione w publikacji [97]. Wskazują one między innymi, na obecność tlenu w ilości od 0,5 do 2% mas., w wyniku której obecne w fazie MAX aluminium ulega utlenieniu tworząc cząstki Al_2O_3 , którego ilość jest niewykrywalna metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Pomimo częściowej utraty aluminium, struktura faz MAX pozostaje utrzymana ze względu na jej dużą tolerancję na obecność wakansów atomów aluminium [98].

6.2. Charakteryzacja powłok

6.2.1. Ocena procesu natryskiwania

Optymalizację parametrów procesu natryskiwania przeprowadzono porównując mikrostruktury powłok (Rysunek 28) uzyskanych przy zmiennym ciśnieniu gazu procesowego oraz odległości wolnego wylotu dyszy natryskowej od próbki. Powłoki wytworzone przy odległości 15 i 10 mm wykazują ograniczone połączenie między cząstkami kolejnych naniesionych warstw (Rysunek 28, czerwone strzałki).



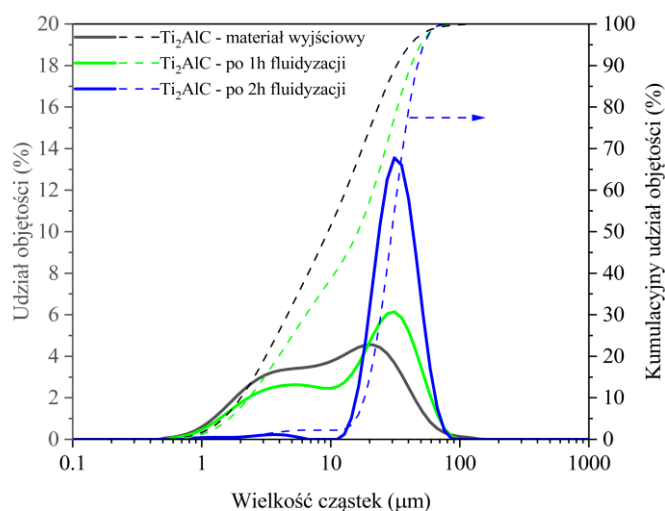
Rysunek 28: Mikrofotografie mikrostruktury powłok Ti_2AlC wytwarzanych przy zmiennej odległości od powierzchni oraz ciśnieniu gazu natryskującego wykonane za pomocą mikroskopu cyfrowego

Wyjątkiem w tym przypadku są warstwy uzyskane przy ciśnieniu 6 bar, gdyż cechują się one najmniejszą uzyskaną grubością powłoki. Przy odległości wynoszącej 5 mm, połączenia pomiędzy poszczególnymi warstwami są niewidoczne, co może być wynikiem większego stopnia deformacji materiału powłokowego przy zwiększonej energii kinetycznej cząstek w trakcie zderzenia. Wraz ze wzrostem ciśnienia strumienia natryskowego, zauważalne jest zmniejszanie się wielkości defektów mikrostruktury (Rysunek 28, pomarańczowe strzałki). Ze względu na ograniczoną zdolność stanowiska ACS do ciągłej pracy z ciśnieniem 8 bar, do procesu natryskiwania ustalono następujące parametry: ciśnienie gazu procesowego 6 bar oraz odległość wolnego wylotu dyszy od powierzchni 5 mm. Uzyskana przy tych parametrach wydajność osadzania poszczególnych faz MAX zawierała się w przedziale 1–3% (Tabela 9), co jest wartością około 2–3 krotnie mniejszą niż uzyskiwaną metodą HPCS [78], a jednocześnie większą od metody AD, gdzie wartość ta jest zwykle znacznie mniejsza od 1% [73].

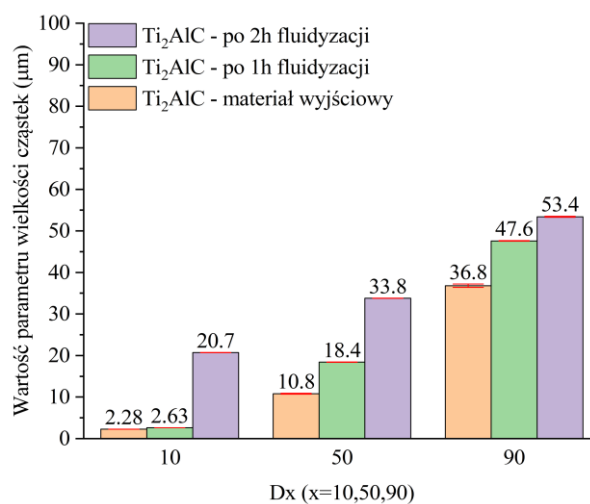
Tabela 9: Wyniki pomiaru wydajności osadzania i zużycia materiału proszkowego w trakcie natryskiwania

Materiał powłoki	Ti₂AlC	Cr₂AlC	Ti₃AlC₂
Wydajność osadzania	2,21 ± 0,40%	1,27 ± 0,41%	1,47 ± 0,27%
Zużycie materiału proszkowego	0,64 ± 0,11 g/min	0,93 ± 0,09 g/min	0,53 ± 0,27 g/min

Zastosowanie generatora aerozolu w formie złoża fluidalnego powoduje stopniowe zmiany w granulometrii materiału proszkowego. W wyniku procesu, zużywane są cząstki o wielkości 1–10 µm, pozostawiając większe cząstki w złożu (Rysunek 29a, b). Wyniki te są zbieżne z wcześniejszą pracą dotyczącą osadzania aerozolu fazy Ti₃SiC₂, gdzie zastosowane złożo z cząstkami o wspomnianej wielkości nie uległo zmianom po 10 min procesu [71]. Bardziej korzystny rozkład wielkości cząstek można uzyskać poprzez dodatkowy proces wysokoenergetycznego mielenia kulowego, jednak wprowadza on ryzyko zanieczyszczenia materiałem narzędzi mielących [73]. Celem utrzymania wystarczającej wydajności osadzania oraz czystości powłok, złożo generatora aerozolu było całkowicie wymieniane co 5 procesów natryskiwania.



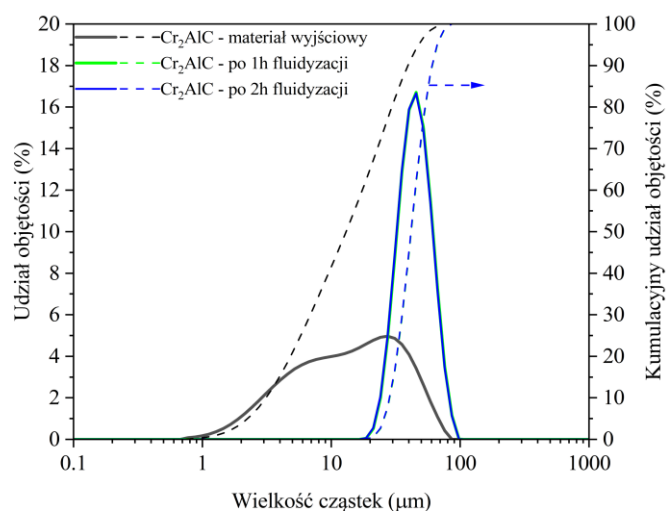
(a)



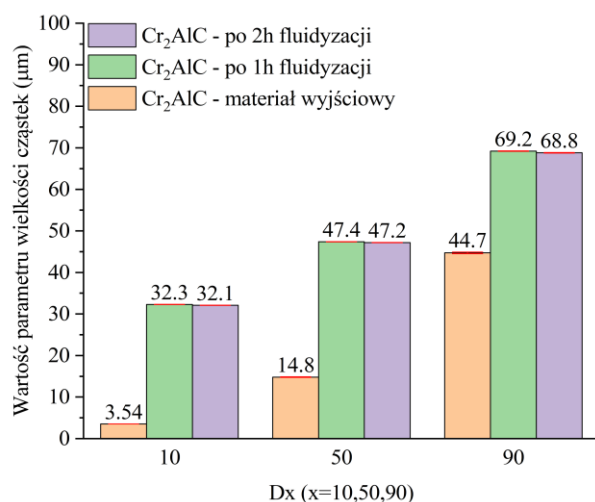
(b)

Rysunek 29: Rozkład wielkości cząstek proszku Ti_2AlC przed i po procesie natryskiwania: rozkład udziału objętościowego (a) i zmiany parametrów D_{10} , D_{50} , D_{90} (b)

W przypadku cząstek Cr_2AlC , znaczny wzrost parametru D_{50} w ciągu pierwszej godziny pracy generatora aerozolu wskazuje na znacznie szybsze zużycie złoża (Rysunek 30b), co pokrywa się ze zwiększoną podażą materiału proszkowego, co przedstawiono w Tabeli 9. Brak znacznych zmian w rozkładzie wielkości cząstek po 2 h procesu (Rysunek 30) wskazuje na większą podatność proszku Cr_2AlC na unoszenie pod wpływem przepływu gazu w generatorze aerozolu.



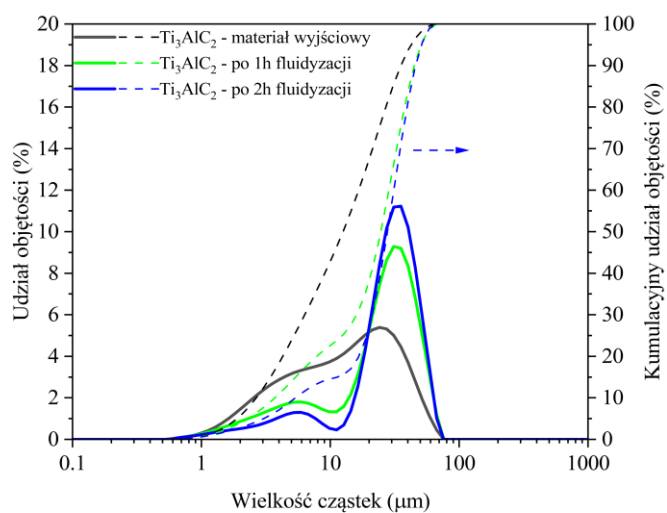
(a)



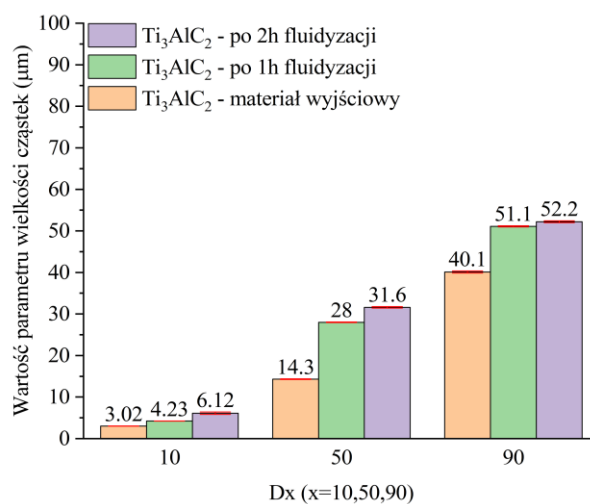
(b)

Rysunek 30: Rozkład wielkości cząstek proszku Cr_2AlC przed i po procesie natryskiwania: rozkład udziału objętościowego (a) i zmiany parametrów D_{10} , D_{50} , D_{90} (b)

Zmiany w rozkładzie wielkości cząstek proszku Ti_3AlC_2 (Rysunek 31) wykazują podobną tendencję dla cząstek Cr_2AlC . Spośród wszystkich trzech testowanych materiałów, zużycie złoża proszku Ti_2AlC przebiegało najdłużej. Jednocześnie proces natryskiwania tego materiału pozwalał na uzyskanie najwyższej wydajności osadzania, co wskazuje na zwiększoną zdolność cząstek o małej wielkości do wytwarzania powłoki, co jest charakterystyczne dla procesu AD.



(a)



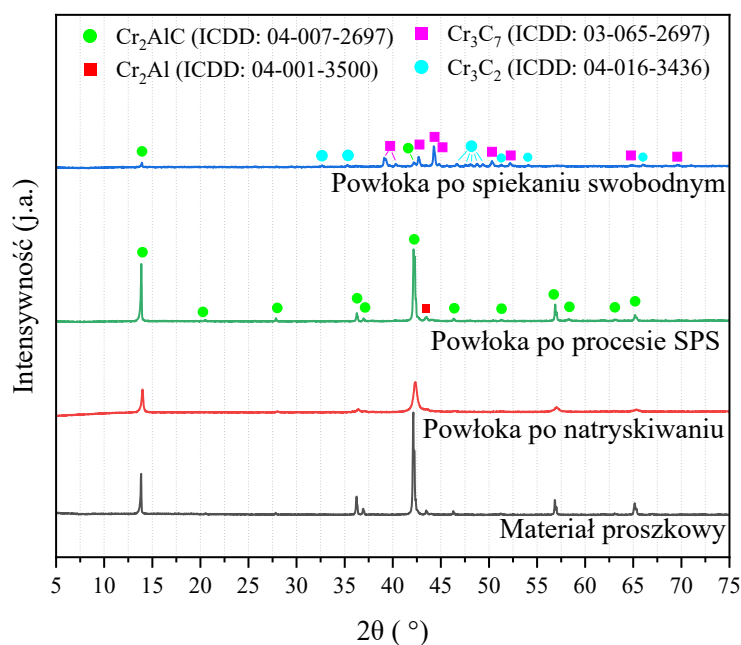
(b)

Rysunek 31: Rozkład wielkości cząstek proszku Ti_3AlC_2 przed i po procesie natryskiwania: rozkład udziału objętościowego (a) i zmiany parametrów D_{10} , D_{50} , D_{90} (b)

6.2.2. Struktura powłok

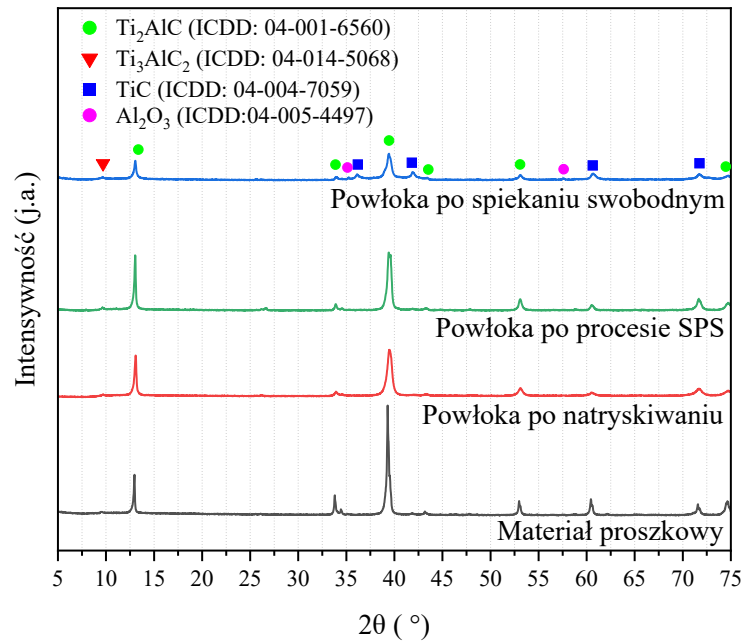
Zmiany strukturalne w wyniku procesu natryskiwania i obróbki cieplnej

Porównanie wyników dyfrakcji rentgenowskiej wskazuje na spadek intensywności oraz zwiększenie szerokości pików faz Ti_3AlC_2 , Cr_2AlC i Ti_2AlC będący efektem natryskiwania (Rysunek 32). Efekt ten jest charakterystyczny dla metody CS i został również zaobserwowany przy natryskiwaniu faz MAX przez inne zespoły [74,79]. Jednocześnie nie zaobserwowano pojawienia się dodatkowych pików względem materiału proszkowego, co wskazuje na brak przemian fazowych w trakcie procesu natryskiwania. Brak zaobserwowanego efektu amorfizacji struktury, charakterystycznego dla metody AD [70,71] wskazuje, że charakterystyka procesu ACS jest bliższa procesom natryskiwania na zimno (CS).

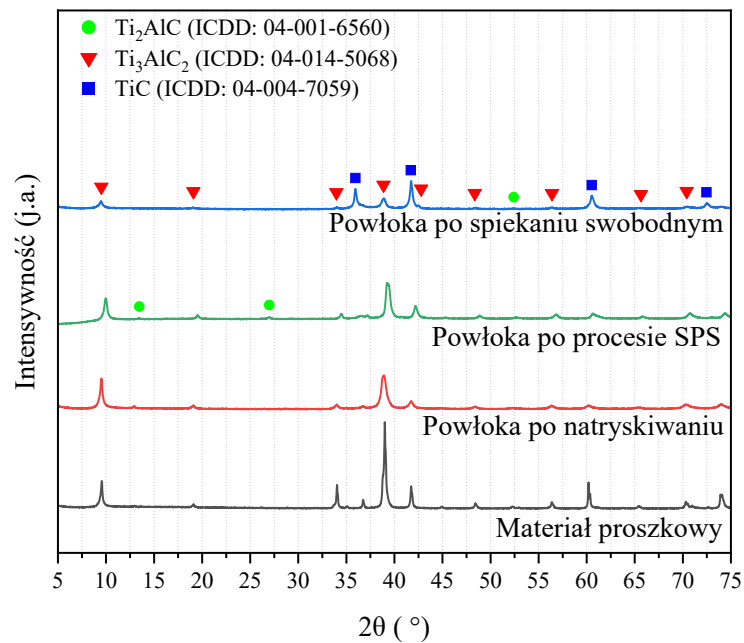


(a)

Rysunek 32: Porównanie zmian strukturalnych faz MAX: Cr_2AlC (a), Ti_2AlC (b), Ti_3AlC_2 (c) po procesie natryskiwania, spiekania SPS oraz spiekania swobodnego



(b)



(c)

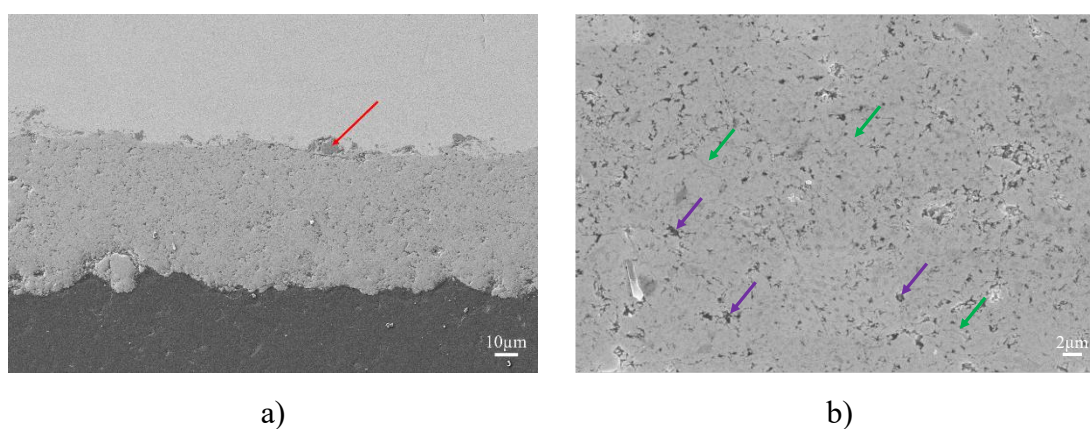
Rysunek 32 c.d.: Porównanie zmian strukturalnych faz MAX: Cr_2AlC (a), Ti_2AlC (b), Ti_3AlC_2 (c) po procesie natryskiwania, spiekania SPS oraz spiekania swobodnego

Zaobserwowano zmianę relacji intensywności pików odpowiadających płaszczyznom (002) oraz (104) znajdujących się odpowiednio w położeniach między 8–15° i 38–45° kąta 2θ (Rysunek 32). Wskazuje to na wprowadzenia znacznych naprężeń do struktury, a także jej orientację w kierunku płaszczyzn (002). Zmiana orientacji struktury została zaobserwowana w przypadku pracy wykorzystującej metodę HPCS [76], wskazując na kolejne podobieństwo do metod CS.

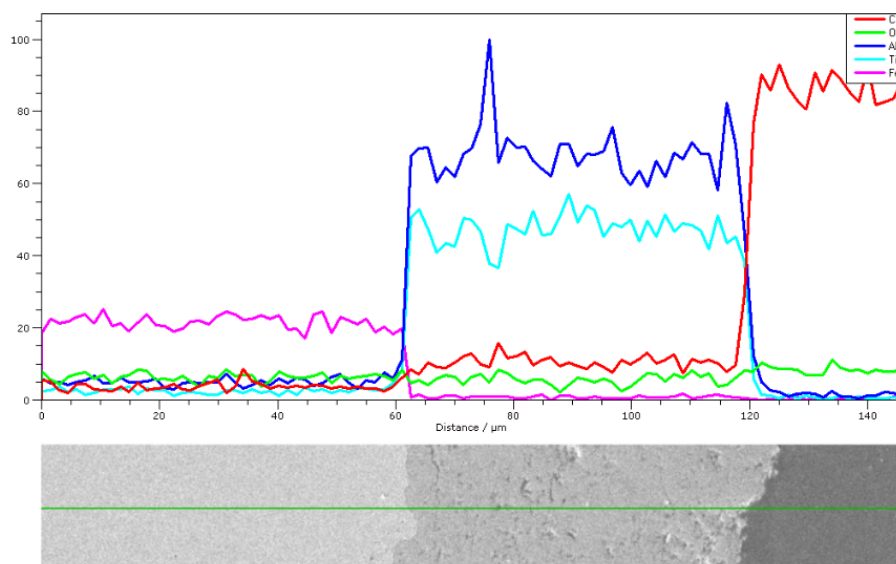
W wyniku obróbki poprocesowej metodą SPS, zauważalny jest wzrost intensywności pików fazy MAX, co wskazuje na stopniową redukcję naprężeń powstałych w wyniku procesu natryskiwania. Obróbka za pomocą procesu SPS nie wywołała znacznych zmian w strukturze fazowej. W przeciwieństwie do metody SPS, zastosowanie metody spiekania swobodnego spowodowało powstanie węglików tytanu oraz chromu w strukturze powłoki. Ze względu na niską temperaturę oraz zastosowanie atmosfery ochronnej w trakcie obróbki cieplnej, przemiany fazowe nie mogły nastąpić na drodze odparowania aluminium, co wskazuje na jego utratę w wyniku dyfuzji w głąb materiału podłoża [99].

Mikrostruktura po natryskiwaniu powłok

Obserwacje mikrostruktury uzyskanych powłok wskazują, że ich grubość wynosi kilkadziesiąt μm (Rysunki 33–35). Zauważalna jest również obecność cząstek tlenku glinu, pozostałych po procesie obróbki strumieniowo-ściernej (Rysunek 33a, czerwona strzałka). Mikrofotografia powłoki Ti_2AlC wykonana z powiększeniem 2000x (Rysunek 33b) wskazuje na brak pęknięć poprzecznych w powłoce, które obecne były w powłokach wykonanych metodą HPCS (Rysunek 15) [74,78]. W powłoce obecne są defekty w postaci porów o wielkości od 0,1 do 1 μm (Rysunek 33b, strzałki fioletowe) oraz nieciągłości między cząstkami (Rysunek 33b, strzałki zielone). Wykonana liniowa analiza EDS (Rysunek 33c) wskazuje na brak różnic w zawartości tlenu między podłożem a powłoką, co oznacza że w wyniku procesu natryskiwania nie doszło do znacznego utlenienia materiału powłokowego w wyniku oddziaływania ze strumieniem gazu procesowego (powietrza).



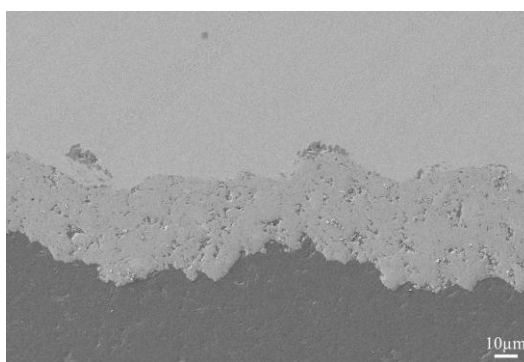
Rysunek 33: Mikrofotografia przekroju poprzecznego powłoki Ti_2AlC w stanie po natryskiwaniu: powiększenie 500x (a), powiększenie 2000x (b), liniowa analiza EDS (c)



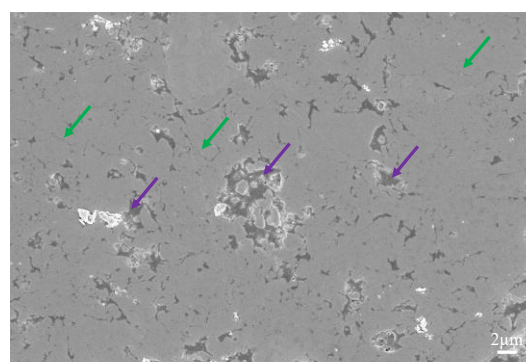
c)

Rysunek 33 c.d.: Mikrofotografia przekroju poprzecznego powłoki Ti_2AlC w stanie po natryskiwaniu: powiększenie 500x (a), powiększenie 2000x (b), liniowa analiza EDS (c)

W mikrostrukturze powłok Cr_2AlC (Rysunek 34a, b) widoczna jest porowatość o wielkości 1–3 μm (Rysunek 34b, fioletowe strzałki), a także nieciągłości między cząstkami (Rysunek 34b, zielone strzałki). Liniowa analiza EDS (Rysunek 34c) wskazuje na zwiększoną ilość tlenu w powłoce, co może być spowodowane wprowadzeniem tlenu do materiału proszkowego na etapie syntezy [97], lub absorpcją tlenu ze strumienia gazu procesowego w trakcie natryskiwania.

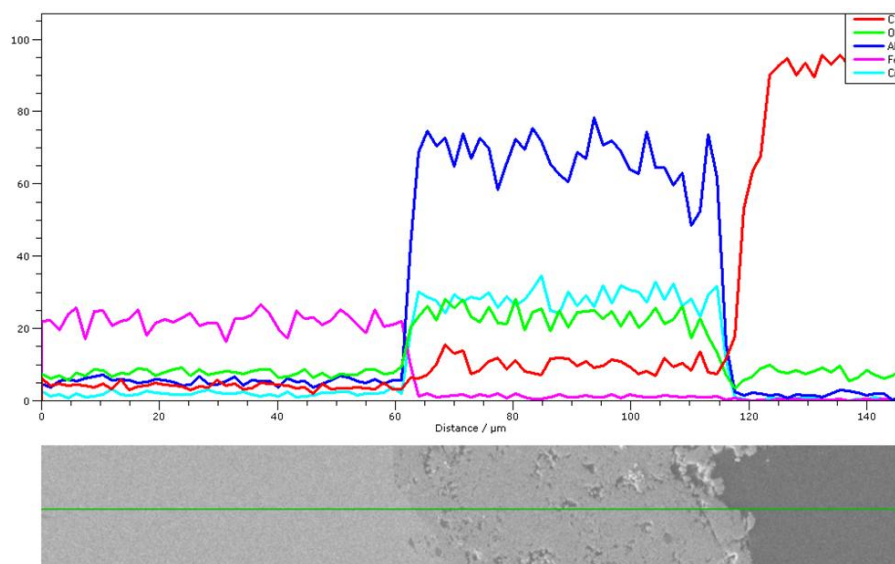


a)



b)

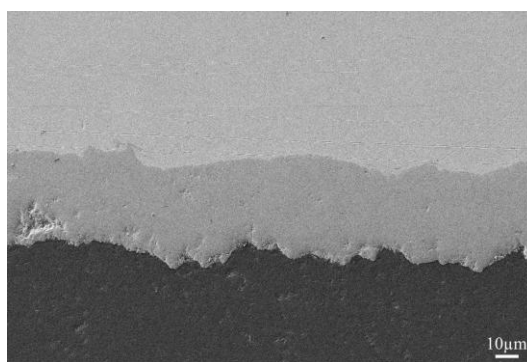
Rysunek 34: Mikrofotografia przekroju poprzecznego powłoki Cr_2AlC w stanie po natryskiwaniu: powiększenie 500x (a), powiększenie 2000x (b), liniowa analiza EDS (c)



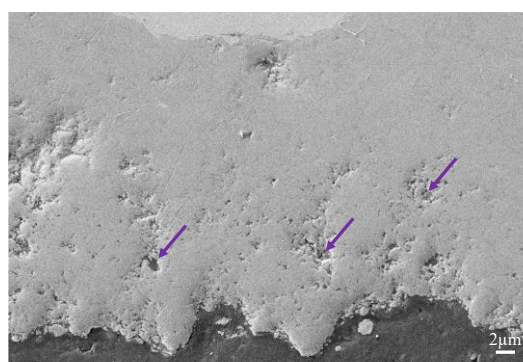
c)

Rysunek 34 c.d.: Mikrofotografia przekroju poprzecznego powłoki Cr_2AlC w stanie po natryskiwaniu: powiększenie 500x (a), powiększenie 2000x (b), liniowa analiza EDS (c)

Mikrostruktura powłok Ti_3AlC_2 (Rysunek 35a, b) pozbawiona jest nieciągłości między cząstkami i wykazuje mniejszą porowatość, która znajduje się głównie w strefie przypowierzchniowej powłoki (Rysunek 35b, fioletowe strzałki). Wskazuje to na większy stopień deformacji cząstek w trakcie natryskiwania skutkujący zwiększonym stopniem dogęszczenia powłoki. Wyniki liniowej analizy EDS (Rysunek 35c) nie wskazują na obecność tlenu w strukturze powłoki.

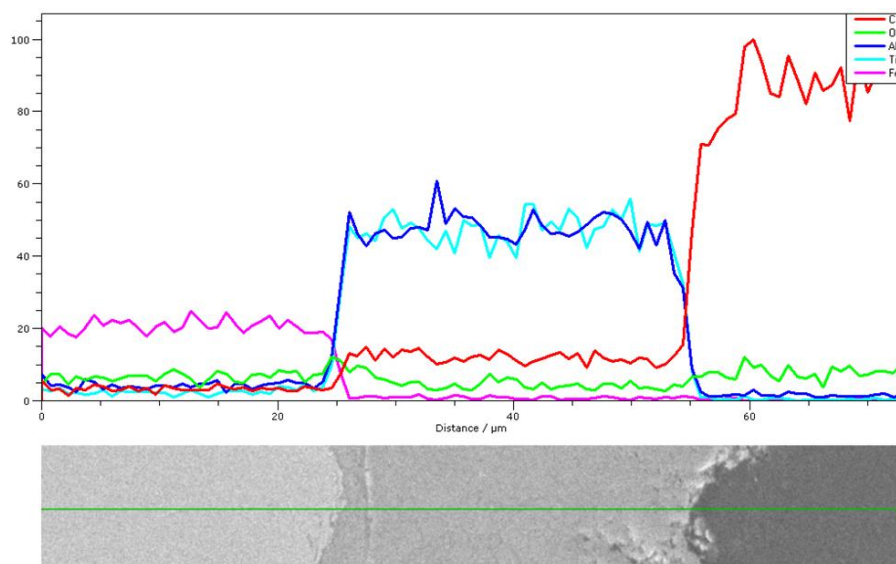


a)



b)

Rysunek 35: Mikrofotografia przekroju poprzecznego powłoki Ti_3AlC_2 w stanie po natryskiwaniu: powiększenie 500x (a), powiększenie 2000x (b), liniowa analiza EDS (c)

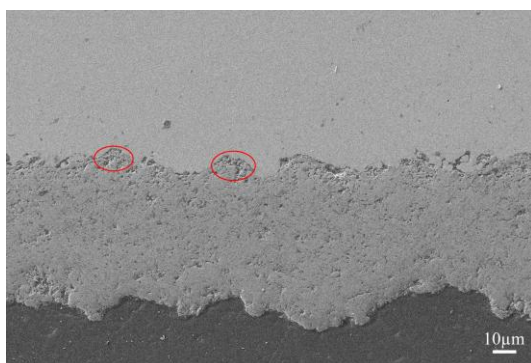


c)

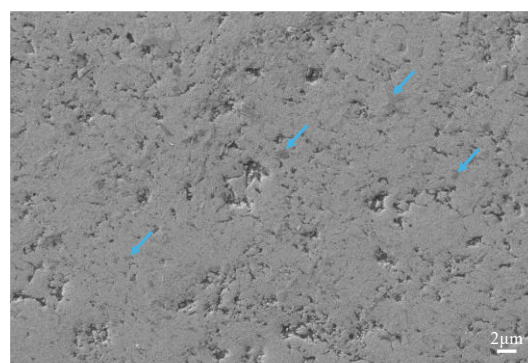
Rysunek 35 c.d.: Mikrofotografia przekroju poprzecznego powłoki Ti_3AlC_2 w stanie po natryskiwaniu: powiększenie 500x (a), powiększenie 2000x (b), liniowa analiza EDS (c)

Mikrostruktura po spiekaniu swobodnym

Przemiany fazowe powstałe w wyniku spiekania swobodnego powłok Ti_2AlC doprowadziły do pojawienia się porowatości w obszarze styku z materiałem podłoża (Rysunek 36a, czerwone obszary). Jest to spowodowane dyfuzją atomów aluminium w głąb materiału podłoża (ok. 40 μm), co potwierdzone zostało wykonaną analizą EDS (Rysunek 36c). Badania strukturalne wykazały utworzenie faz międzymetalicznych Fe_4Al oraz Fe_3Al w materiale podłoża oraz TiC w miejscu bezpośredniego kontaktu powłoki z podłożem. W pozostałej części powłoki zauważalna jest stosunkowo niska zawartość TiC (Rysunek 36b, strzałki niebieskie). Morfologia i porowatość nie uległy znacznym zmianom w porównaniu do powłok w stanie po natryskiwaniu (Rysunek 33).

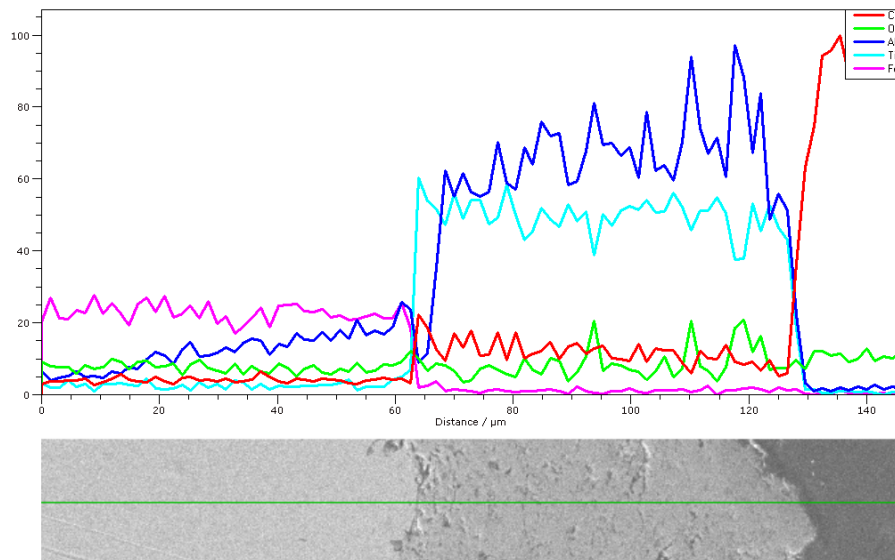


a)



b)

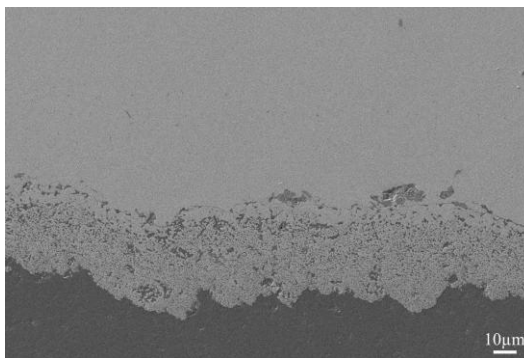
Rysunek 36: Mikrofotografia przekroju poprzecznego powłoki Ti_2AlC w stanie po spiekaniu swobodnym: powiększenie 500x (a), powiększenie 2000x (b), liniowa analiza EDS (c)



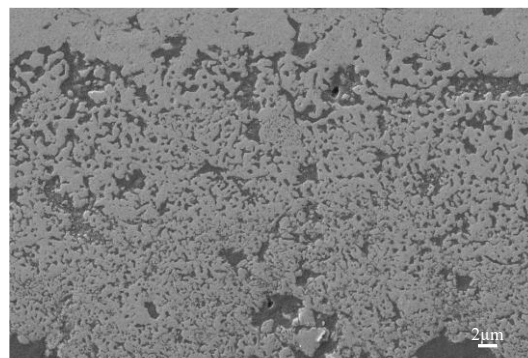
c)

Rysunek 36 c.d.: Mikrofotografia przekroju poprzecznego powłoki Ti_2AlC w stanie po spiekaniu swobodnym: powiększenie 500x (a), powiększenie 2000x (b), liniowa analiza EDS (c)

Spiekanie swobodne powłok Cr_2AlC doprowadziło do znacznie intensywniejszej dyfuzji aluminium w materiał podłoża niż w przypadku powłok Ti_2AlC . W wyniku tego procesu, powłoka w całym przekroju uległa przemianom w mieszaninę węglików chromu Cr_3C_7 i Cr_3C_2 , wprowadzając jednocześnie znaczną ilość porów w powłoce (Rysunek 37a, b), które następnie uległy sferoidyzacji, zgodnie z mechanizmami przedstawionymi w publikacjach (Rysunek 14) [66,67]. Głębokość warstwy dyfuzyjnej utworzonej w materiale podłoża wzrosła z ok. 40 do 70 μm (Rysunek 37c).

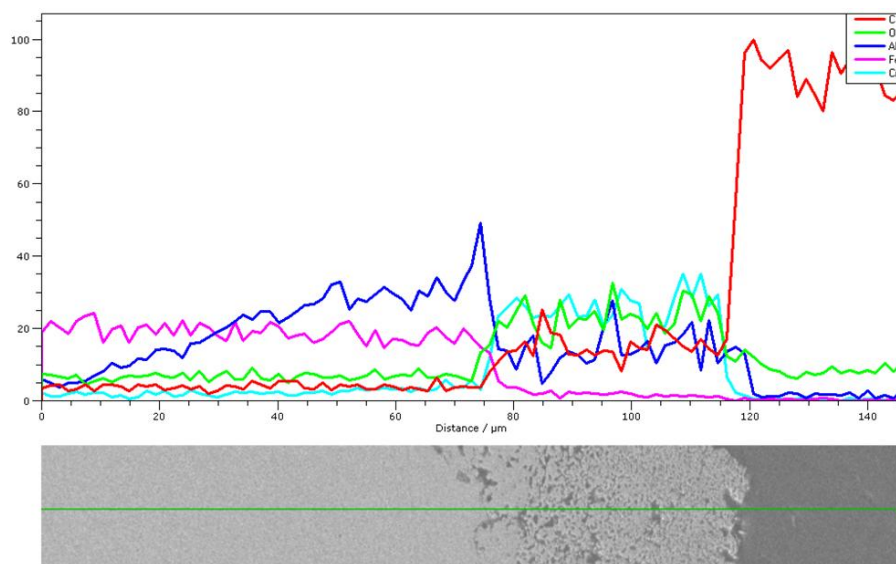


a)



b)

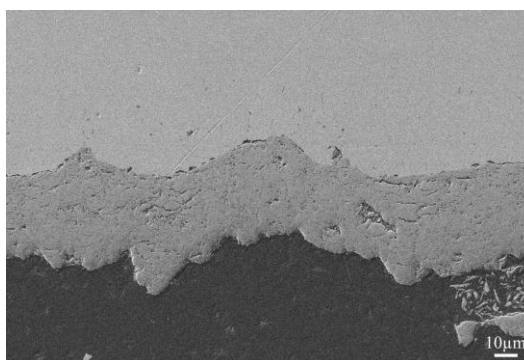
Rysunek 37: Mikrofotografia przekroju poprzecznego powłoki Cr_2AlC w stanie po spiekaniu swobodnym: powiększenie 500x (a), powiększenie 2000x (b), liniowa analiza EDS (c)



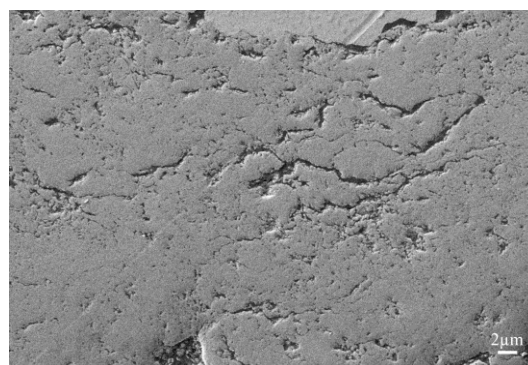
c)

Rysunek 37 c.d.: Mikrofotografia przekroju poprzecznego powłoki Cr_2AlC w stanie po spiekaniu swobodnym: powiększenie 500x (a), powiększenie 2000x (b), liniowa analiza EDS (c)

Obróbka cieplna powłok Ti_3AlC_2 spowodowała pojawienie się szeregu pęknięć poprzecznych (Rysunek 38a), głównie w obszarze, który w stanie po natryskiwaniu charakteryzował się zwiększoną gęstością (Rysunek 38b). Wskazuje to na zwiększoną ilość naprężeń w tej strefie, wprowadzonych w wyniku uderzeń kolejnych cząstek w trakcie natryskiwania. Prawdopodobnym powodem powstania pęknięć są dodatkowe naprężenia powstałe w wyniku różnic w rozszerzalności cieplnej oraz przemiany fazy Ti_3AlC_2 w TiC spowodowanej dyfuzją aluminium w głąb podłoża (Rysunek 38c).

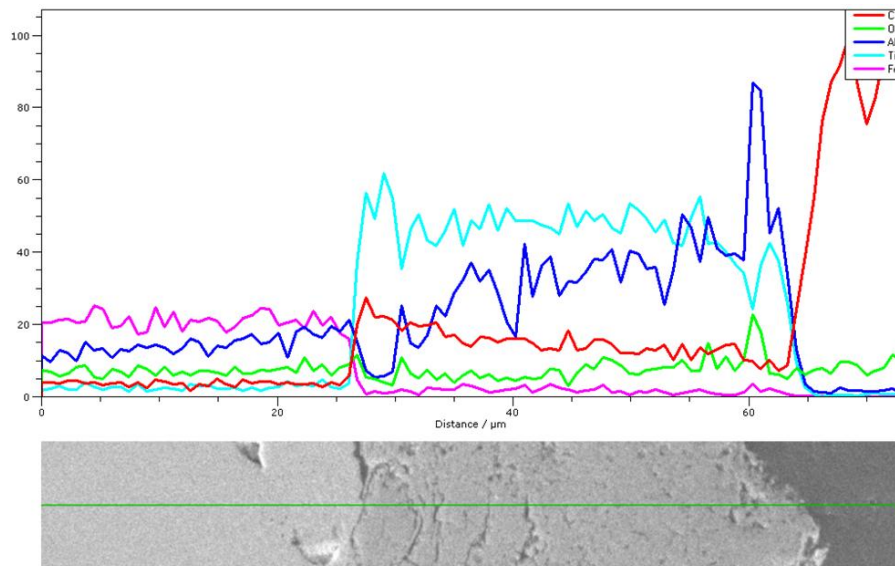


a)



b)

Rysunek 38: Mikrofotografia przekroju poprzecznego powłoki Ti_3AlC_2 w stanie po spiekaniu swobodnym: powiększenie 500x (a), powiększenie 2000x (b), liniowa analiza EDS (c)

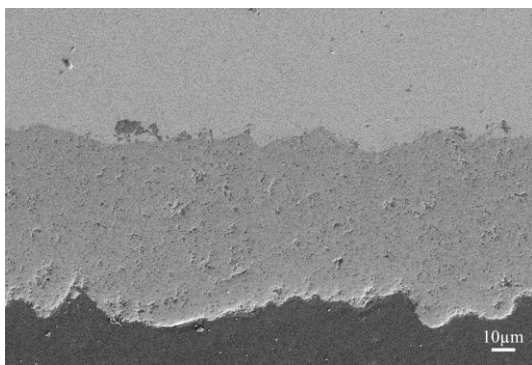


c)

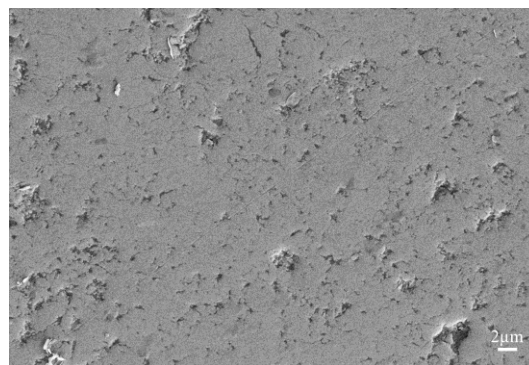
Rysunek 38 c.d.: Mikrofotografia przekroju poprzecznego powłoki Ti_3AlC_2 w stanie po spiekaniu swobodnym: powiększenie 500x (a), powiększenie 2000x (b), liniowa analiza EDS (c)

Mikrostruktura po spiekaniu iskrowo-plazmowym

Proces spiekania iskrowo-plazmowego powłok Ti_2AlC przyczynił się do redukcji nieciągłości między cząstkami (Rysunek 39a, b), jednocześnie umożliwił zachowanie mikrostruktury składającej się z fazy Ti_2AlC (Rysunek 26b), co jest wynikiem krótkiego czasu spiekania. Efekt dyfuzji aluminium w głąb materiału podłoża został ograniczony, redukując głębokość strefy dyfuzyjnej z 40 μm (spiekanie swobodne), do ok. 5 μm (Rysunek 39c).

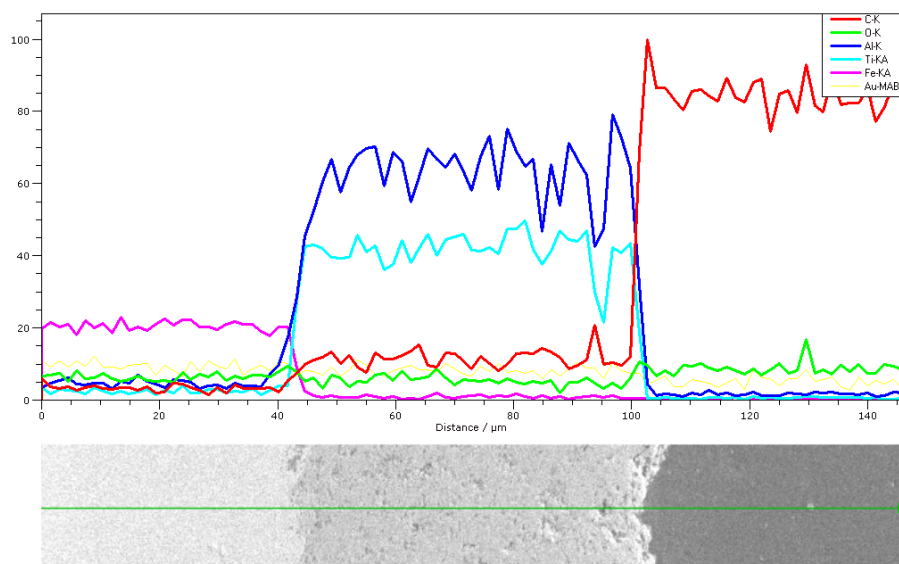


a)



b)

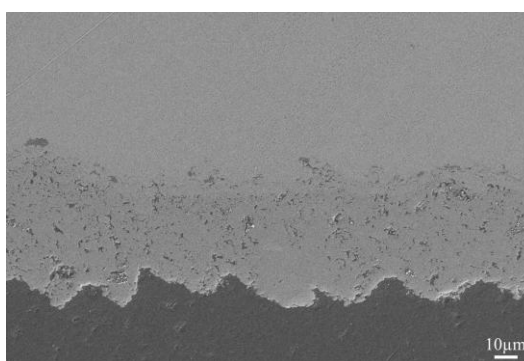
Rysunek 39: Mikrofotografia przekroju poprzecznego powłoki Ti_2AlC w stanie po spiekaniu SPS: powiększenie 500x (a), powiększenie 2000x (b), liniowa analiza EDS (c)



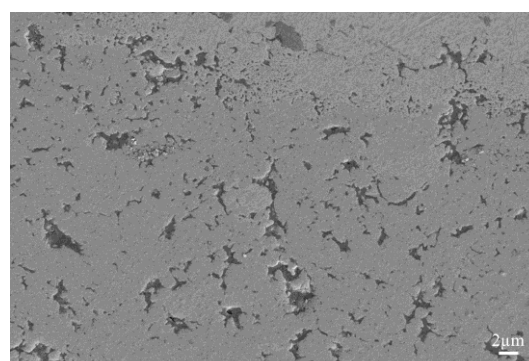
c)

Rysunek 39 c.d.: Mikrofotografia przekroju poprzecznego powłoki Ti_2AlC w stanie po spiekaniu SPS: powiększenie 500x (a), powiększenie 2000x (b), liniowa analiza EDS (c)

Mikrofotografia SEM powłoki Cr_2AlC po procesie SPS wskazuje na obecność strefy przy materiale podłoża (Rysunek 40a), w której doszło do znacznych przemian fazowych i kształtowania mikrostruktury składającej się z węglików, które są wynikiem ograniczonej ilości aluminium. Zarówno przy spiekaniu swobodnym, jak i iskrowo-plazmowym, głębokość strefy dyfuzji aluminium jest znacznie wyższa dla fazy Cr_2AlC niż w przypadku faz opartych na tytanie i wynosiła ok. 15 μm (Rysunek 40c). Kolejnym podobieństwem między zastosowanymi technikami obróbki poprocesowej powłok Cr_2AlC jest zauważalna redukcja nieciągłości między cząstkami oraz sferoidyzacja porów (Rysunek 40b).

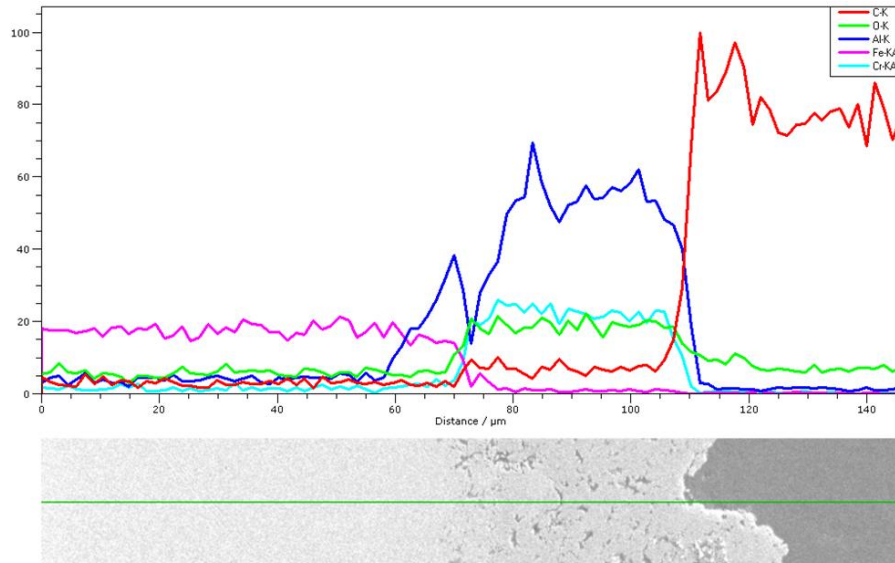


a)



b)

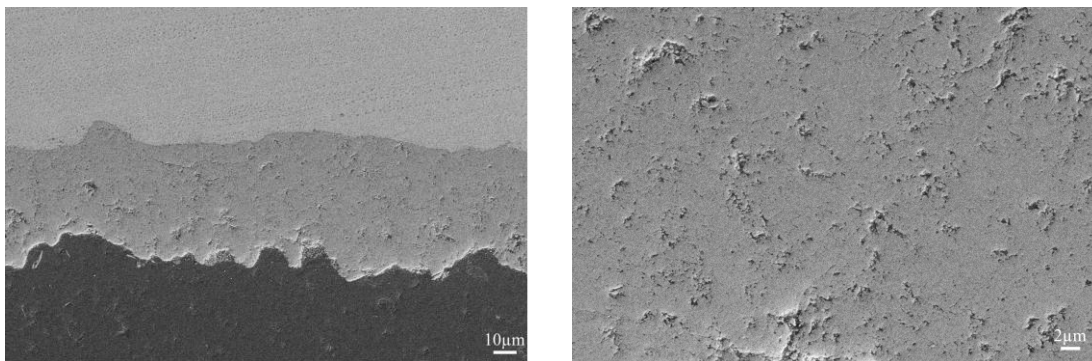
Rysunek 40: Mikrofotografia przekroju poprzecznego powłoki Cr_2AlC w stanie po spiekaniu SPS: powiększenie 500x (a), powiększenie 2000x (b), liniowa analiza EDS (c)



c)

Rysunek 40 c.d.: Mikrofotografia przekroju poprzecznego powłoki Cr_2AlC w stanie po spiekaniu SPS: powiększenie 500x (a), powiększenie 2000x (b), liniowa analiza EDS (c)

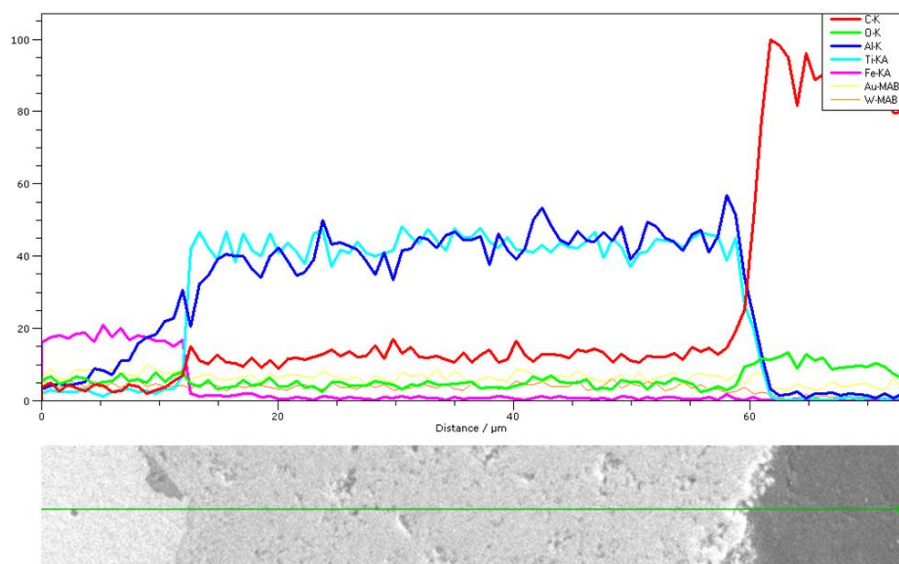
W przeciwieństwie do spiekania swobodnego, spiekanie iskrowo-plazmowe powłok Ti_3AlC_2 nie spowodowało powstania pęknięć w powłoce (Rysunek 41a, b). Podobnie jak w przypadku powłok z Ti_2AlC , dzięki zastosowaniu metody SPS głębokość strefy dyfuzyjnej została ograniczona do ok. 5 μm (Rysunek 41c).



a)

b)

Rysunek 41: Mikrofotografia przekroju poprzecznego powłoki Ti_3AlC_2 w stanie po spiekaniu SPS: powiększenie 500x (a), powiększenie 2000x (b), liniowa analiza EDS (c)



c)

Rysunek 41 c.d.: Mikrofotografia przekroju poprzecznego powłoki Ti_3AlC_2 w stanie po spiekaniu SPS: powiększenie 500x (a), powiększenie 2000x (b), liniowa analiza EDS (c)

Podsumowując, w wyniku procesu natryskiwania uzyskano powłoki o grubości kilkudziesięciu mikrometrów, które pomimo dużego stopnia zagęszczenia posiadały szereg defektów w postaci porowatości oraz nieciągłości między cząstkami. W wyniku obróbki poprocesowej dochodzi do dyfuzji aluminium zawartego w mikrostrukturze faz MAX do materiału podłoża (stali S235), co doprowadza do rozkładu faz MAX na węgliki pierwiastków typu M, wprowadzenia porowatości wtórnej i pęknięć w powłoce oraz wytworzenia warstwy składającej się z faz międzymetalicznych Fe_3Al oraz Fe_4Al w materiale podłoża. Zastosowanie procesu spiekania iskrowo-plazmowego umożliwiło ograniczenie tego efektu, jednocześnie pozwalając na redukcję ilości defektów w uzyskanych powłokach. Zauważalna jest znacznie większa podatność fazy Cr_2AlC na utratę aluminium w wyniku dyfuzji w porównaniu do faz Ti_2AlC oraz Ti_3AlC_2 .

6.2.3. Właściwości mechaniczne i przyczepność

Badania przyczepności metodą odrywania

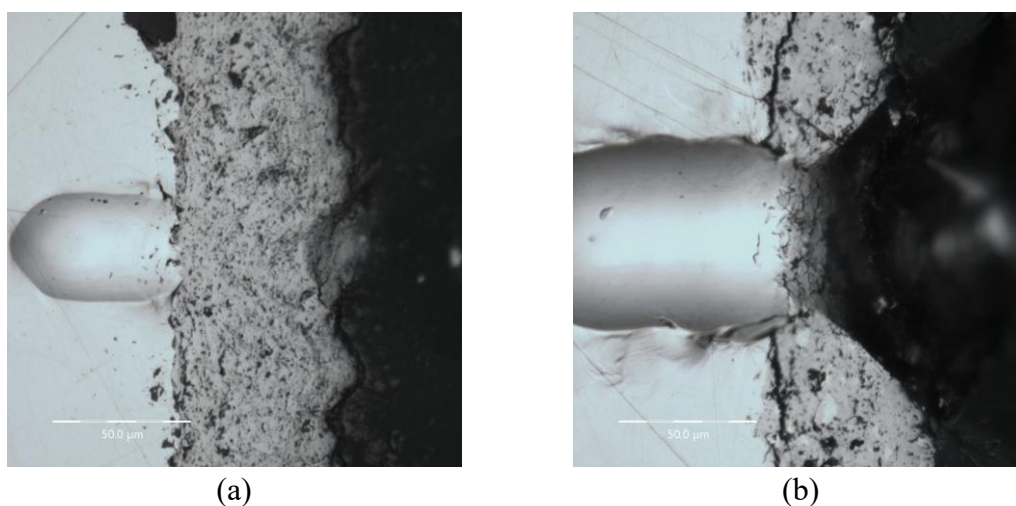
Uzyskane wyniki pomiarów przyczepności metodą odrywania (Tabela 10) wskazują na uzyskanie wysokiej przyczepności, która jest charakterystyczna dla powłok wytworzonych metodą natryskiwania na zimno na podłożach o rozwiniętej powierzchni [100,101].

Tabela 10: Wyniki badań przyczepności zgodnie z wykorzystaniem urządzenia Positector AT-A

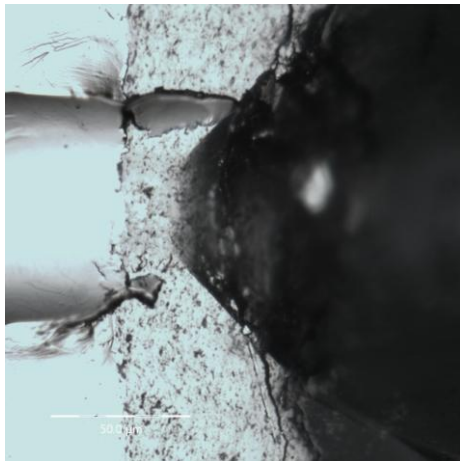
Typ powłoki	Przyczepność [MPa]	Typ przelomu
Ti ₂ AlC	46,78 ± 28,18	klej-powłoka – 20%, kohezyjny – 80%
Cr ₂ AlC	59,53 ± 2,09	klej-powłoka – 100 %
Ti ₃ AlC ₂	61,13 ± 16,83	klej-powłoka – 95%, kohezyjny – 5%

Ze względu na przeważającą ilość przelomów na granicy klej-powłoka, dalszą analizę przyczepności, w szczególności powłok po obróbce poprocesowej wykonano za pomocą metody poprzecznego zarysowania, zgodnie z normą ISO 27307.

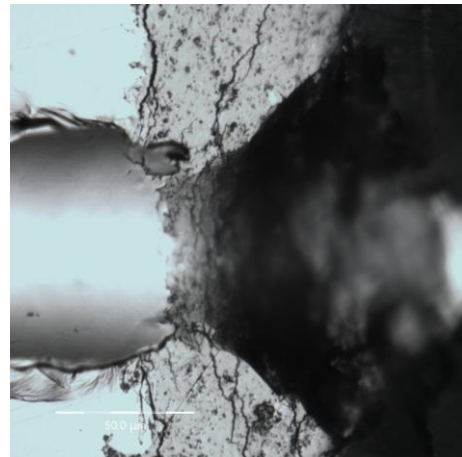
Badania metodą poprzecznego zarysowania



Rysunek 42: Przekrój poprzeczny powłok z brakiem pęknięć (a), pęknięciem adhezyjnym (b), kohezyjnym (c), adhezyjnym i kohezyjnym (d)



(c)



(d)

Rysunek 42 c.d.: Przekrój poprzeczny powłok z brakiem pęknięć (a), pęknięciem adhezyjnym (b), kohezyjnym (c), adhezyjnym i kohezyjnym (d)

W wyniku prób przeprowadzonych z siłą 1 N, w żadnej z badanych powłok nie pojawiły się pęknięcia adhezyjne (Rysunek 42b) lub kohezyjne (Rysunek 42c). Najmniejsze wartości pola powierzchni przelomu stożkowego w stanie po natryskiwaniu uzyskały powłoki wytworzone z fazy Ti_3AlC_2 (Tabela 11). Wyniki te są zbieżne z obserwacjami mikroskopowymi, wskazującymi na najmniejszą ilość defektów oraz największy stopień zagęszczenia mikrostruktury w tego rodzaju powłoce (Rysunek 35). Zastosowanie obróbki poprocesowej przyczyniło się do zwiększenia odporności powłok Ti_2AlC oraz Cr_2AlC na delaminację i pękanie, na co wskazuje brak pojawienia się pęknięć do siły 4 N, po zastosowaniu obróbki w formie spiekania iskrowo-plazmowego, oraz 3 N po spiekaniu swobodnym (Tabela 11). Efekt ten w przypadku powłok Ti_3AlC_2 jest niejednoznaczny, gdyż w dużej ilości przypadków uzyskano brak poprawy w formie zmniejszenia pola powierzchni przelomu stożkowego oraz siły wymaganej do powstania pęknięć. Może to wskazywać na obecność potencjalnie niekorzystnych zjawisk w trakcie obróbki powłok Ti_3AlC_2 , jak na przykład samoistne pękanie, zaobserwowane po spiekaniu swobodnym (Rysunek 38).

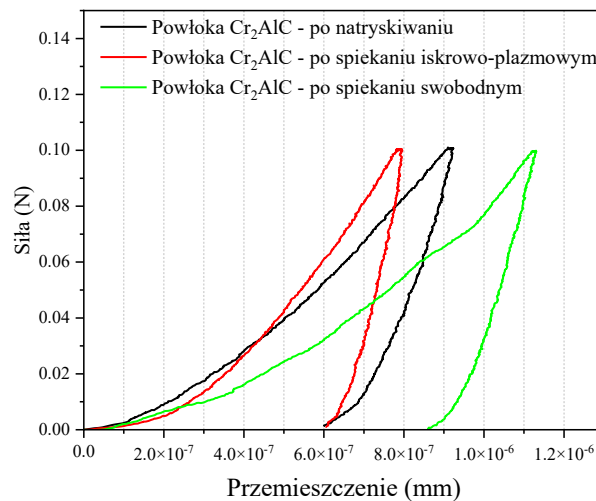
Tabela 11: Wyniki pomiaru przyczepności metodą poprzecznego zarysowania

		Obciążenie					
		1 N	2 N	3 N	4 N	5 N	
Material powłoki	Typ obróbki	Typ pęknięć (B – brak, K – kohezyjne, A – adhezyjne) Pole powierzchni przekroju stożka [μm^2]					
Cr ₂ AlC	Po natryskiwaniu	B 21531 ± 2134	K 37990 ± 3040	A 66296 ± 21840	A 99626 ± 9200	A 245700 ± 27485	
		Ti ₂ AlC	B 34967 ± 8775	K 63333 ± 6707	K 83547 ± 5332	K 147929 ± 21209	K 222608 ± 55901
		Ti ₃ AlC ₂	B 7901 ± 1936	K 26228 ± 4191	K 95797 ± 30146	K-A 93040 ± 15556	K-A 173763 ± 1240
Cr ₂ AlC	Spiekanie swobodne	B 8350 ± 777	B 27571 ± 2810	K 67833 ± 8336	K-A 107640 ± 1690	K-A 138504 ± 4378	
		Ti ₂ AlC	B 8963 ± 618	B 28402 ± 1665	K 36924 ± 458	K 86059 ± 1126	K-A 170455 ± 40595
		Ti ₃ AlC ₂	B 5850 ± 1094	B 23247 ± 1757	A 23304 ± 2070	A 95783 ± 11460	A 231090 ± 41450
Cr ₂ AlC	Spiekanie SPS	B 14667 ± 3144	B 27723 ± 3355	B 41772 ± 2915	K 96144 ± 11257	K 158444 ± 23350	
		Ti ₂ AlC	B 18518 ± 2916	B 53643 ± 2970	B 74988 ± 761	A 97818 ± 9087	K-A 150484 ± 9328
		Ti ₃ AlC ₂	B 8861 ± 1610	A 38305 ± 8860	K-A 51875 ± 1590	K-A 97840 ± 8534	K-A 175599 ± 5912

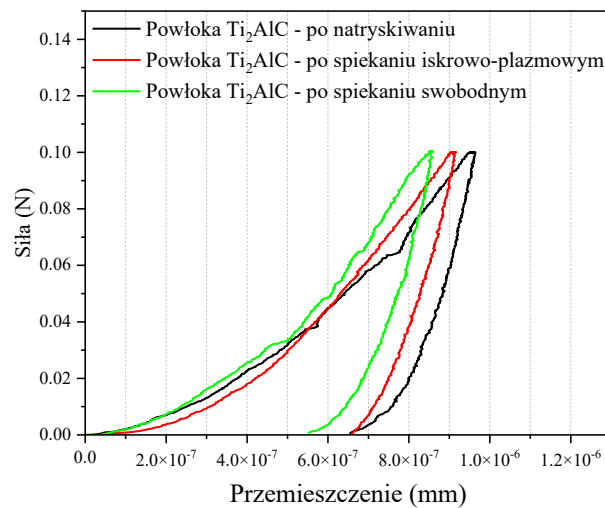
W porównaniu z powłokami ze stopu Dimalloy 3001 wytworzonymi metodą nadźwźwiękowego natryskiwania płomieniowego przez zespół z Uniwersytetu McGilla (*ang.* McGill University) [102], uzyskane pola powierzchni są znacznie większe (ok. 10-krotnie) w całym zakresie zastosowanej siły (1–5 N), co może być wynikiem zastosowania innego wgłębnika w trakcie próby (promień końcówki wgłębnika Rockwella 20 μm w porównaniu do 100 μm zastosowanego w niniejszej pracy). W porównaniu do powłok ze stali 316L wytworzonych metodą HPCS [87], uzyskane pola powierzchni są stosunkowo większe, co wskazuje na gorszą integralności materiału powłokowego niż w przypadku powłok metalicznych. Pomiaru te zostały jednak wykonane w zakresie siły 10–50 N z zastosowaniem wgłębnika o promieniu 200 μm . Ze względu na stosunkowo małą ilość danych w literaturze dotyczących przyczepności poszczególnych powłok badanych przy różnych parametrach pomiarowych, konieczne jest przeprowadzenie dodatkowych badań umożliwiających bezpośrednie porównanie wyników z innymi pracami i metodami pomiaru przyczepności powłok [103].

Badania właściwości mechanicznych metodą indentacji

Porównanie krzywych indentacyjnych (Rysunek 43) wskazuje na znaczne podobieństwo we właściwościach mechanicznych wszystkich trzech typów powłok. W wyniku obróbki cieplnej zauważalne jest zmniejszenie przemieszczenia, co wskazuje na zwiększenie sztywności i twardości powłok. W przypadku powłok Cr_2AlC po spiekaniu swobodnym nastąpił znaczny wzrost przemieszczenia, co jest wynikiem wzrostu porowatości w powłoce (Rysunek 37b).

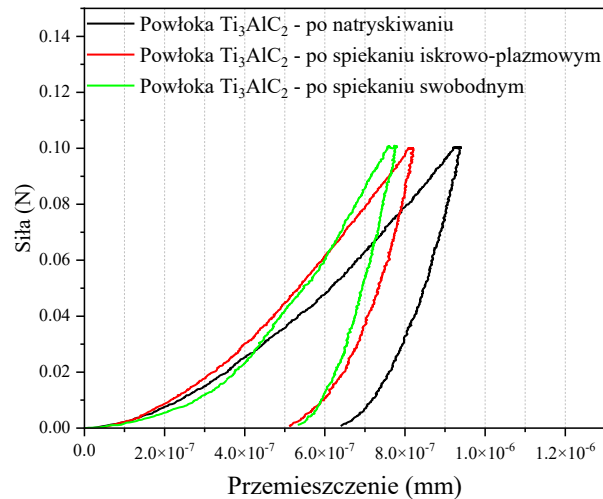


(a)



(b)

Rysunek 43: Porównanie krzywych siła-odkształcenie powłok: Cr_2AlC (a), Ti_2AlC (b), Ti_3AlC_2 (c)



(c)

Rysunek 43 c.d.: Porównanie krzywych siła-odkształcenie powłok: Cr_2AlC (a), Ti_2AlC (b), Ti_3AlC_2 (c)

Porównanie właściwości mechanicznych fazy Cr_2AlC w formie litej (Tabela 1) z właściwościami faz w formie powłoki (Tabela 12) wskazuje na znaczne obniżenie twardości oraz modułu Younga względem materiału litego. W wyniku procesu spiekania iskrowo-plazmowego powłok, twardość oraz moduł sztywności zwiększają się do wartości uzyskiwanych przez fazę Cr_2AlC w formie litych spieków [104,105]. W przypadku spiekania swobodnego, ulegają one pogorszeniu względem powłoki natryskiwanej.

Tabela 12: Wyniki badań właściwości mechanicznych metodą indentacji powłok Cr_2AlC

Stan powłoki	Po natryskiwaniu	Spiekana iskrowo-plazmowo	Spiekana swobodnie
Twardość instrumentalna HVIT [MPa]	4572 ± 1177	5700 ± 1294	3680 ± 646
Twardość Vickersa HV0,1	431 ± 111	538 ± 122	347 ± 60
Instrumentalny moduł sztywności [GPa]	138 ± 20	232 ± 46	105 ± 19
Zastępczy moduł sztywności [GPa]	143 ± 21	240 ± 47	109 ± 20

Właściwości mechaniczne powłok Ti_2AlC i Ti_3AlC_2 (Tabele 13 i 14) w stanie po natryskiwaniu oraz spiekaniu SPS wykazują analogiczne zależności, jak w przypadku powłok Cr_2AlC , wykazując zmniejszoną twardość i moduł Younga w stanie po natryskiwaniu względem materiału litego [106], a następnie wzrost do wartości bliskich materiałowi litemu po spiekaniu z wykorzystaniem spiekania iskrowo-plazmowego.

Tabela 13: Wyniki badań właściwości mechanicznych metodą indentacji powłok Ti_2AlC

Stan powłoki	Po natryskiwaniu	Spiekana iskrowo-plazmowo	Spiekana swobodnie
Twardość instrumentalna HVIT [MPa]	4197 ± 537	5402 ± 815	5825 ± 897
Twardość Vickersa HV0,1	396 ± 50	509 ± 77	549 ± 84
Instrumentalny moduł sztywności [GPa]	130 ± 15	141 ± 24	163 ± 20
Zastępczy moduł sztywności [GPa]	136 ± 15	146 ± 25	169 ± 21

W przeciwieństwie do powłok Cr_2AlC , w wyniku spiekania swobodnego twardość powłok Ti_2AlC oraz Ti_3AlC_2 wzrosła bardziej niż w przypadku powłok spiekanych SPS (Tabela 14). Jest to wynikiem powstania węgliku TiC , który charakteryzuje się większą twardością i modułem sztywności niż węglik chromu. Jednocześnie, powłoki te wykazują znacznie mniejszą porowatość w stanie po spiekaniu swobodnym, co jest prawdopodobnie spowodowane mniejszym ubytkiem aluminium w trakcie procesu.

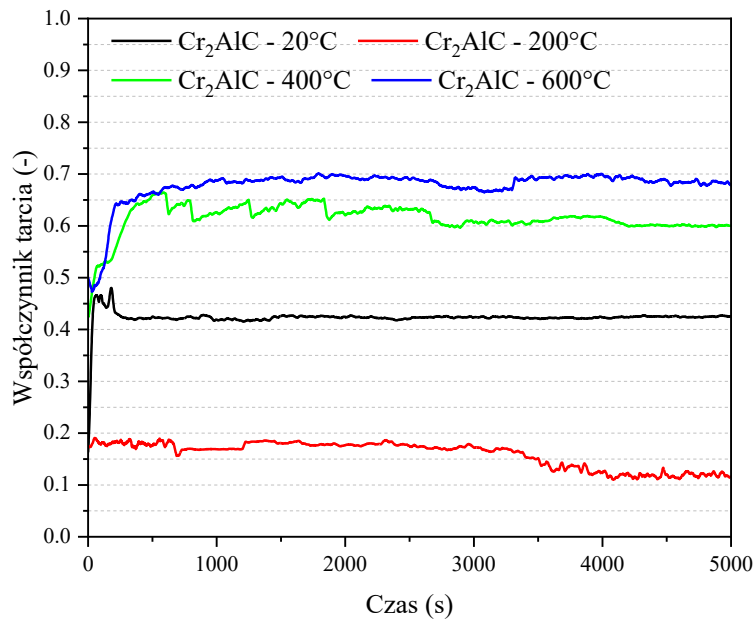
Tabela 14: Wyniki badań właściwości mechanicznych metodą indentacji powłok Ti_3AlC_2

Stan powłoki	Po natryskiwaniu	Spiekana iskrowo-plazmowo	Spiekana swobodnie
Twardość instrumentalna HVIT [MPa]	4881 ± 700	6453 ± 1249	7645 ± 1324
Twardość Vickersa HV0,1	460 ± 66	609 ± 117	721 ± 125
Instrumentalny moduł sztywności [GPa]	134 ± 13	150 ± 21	181 ± 22
Zastępczy moduł sztywności [GPa]	142 ± 14	159 ± 23	192 ± 23

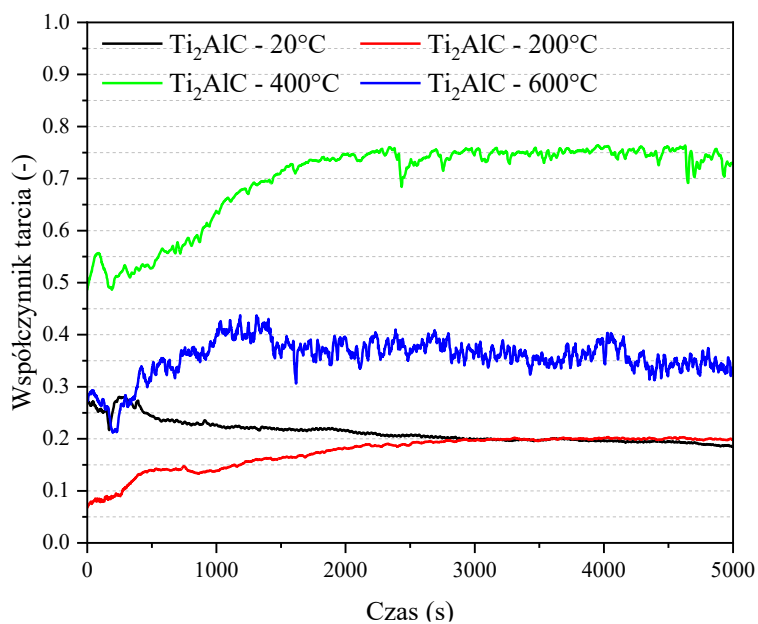
6.2.4. Odporność na zużycie przez tarcie i utlenianie wysokotemperaturowe

Pomiary współczynnika tarcia w trakcie testów tarciovo-zużyciowych Cr_2AlC (Rysunek 44a) wskazują na uzyskanie niskich wartości współczynnika w zakresie temperatury 20–200°C, który następnie wzrasta przy testach prowadzonych w temperaturze 400 i 600°C. Zaobserwowany niski współczynnik tarcia w warunkach niskotemperaturowych różni się od przebiegu testów przeprowadzonych w innych

ośrodkach badawczych [107,108]. Możliwym powodem tej zmiany jest obecność zaabsorbowanego tlenu w powłoce, który w trakcie testu powoduje powstanie tlenków, oraz umożliwia samosmarowanie powierzchni. Potencjalnie tą samą rolę mogą pełnić cząstki Cr_2AlC powstałe w wyniku zużycia powierzchni w trakcie testu [108].

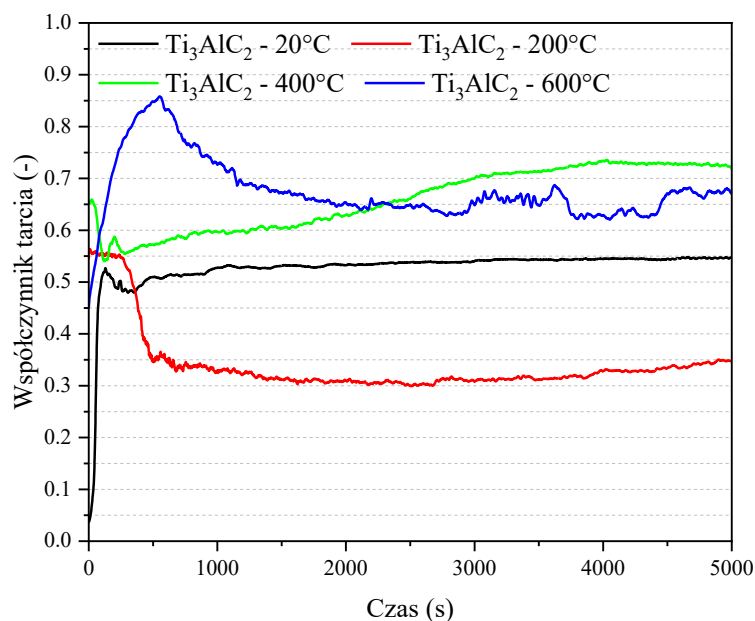


(a)



(b)

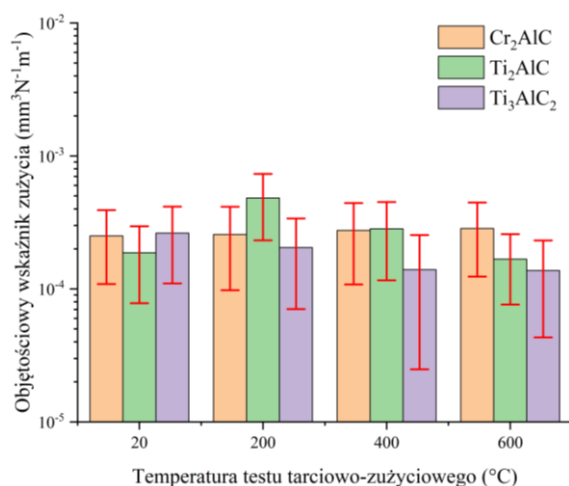
Rysunek 44: Wykres zmian współczynnika tarcia w trakcie testów tarciovo-zużyciowych powłok Ti_2AlC (a), Cr_2AlC (b), Ti_3AlC_2 (c)



(c)

Rysunek 44 c.d. Wykres zmian współczynnika tarcia w trakcie testów tarciovo-zużyciowych powłok Ti_2AlC (a), Cr_2AlC (b), Ti_3AlC_2 (c)

Zgodnie z zależnościami przedstawionymi w pracy Instytutu Badań nad Metalami Chińskiej Akademii Nauk (*ang.* Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences) [109], mechanizm zużycia Ti_2AlC ulega zmianom wraz ze wzrostem temperatury: zużycie abrazyjne w temperaturze od 20 do 300°C, zużycie abrazyjno-oksydacyjne w temperaturze do 600°C oraz zużycie oksydacyjne w temperaturze powyżej 900°C. Zaobserwowany wzrost współczynnika tarcia w temperaturze 400°C, a także znacznie większy objętościowy wskaźnik zużycia w testach wykonanych w zakresie temperatury 200–400°C (Rysunek 44) wskazuje, że mieszany charakter zużycia jest najmniej korzystny w przypadku fazy Ti_2AlC . Znaczny spadek objętościowego wskaźnika zużycia po testach w temperaturze 600°C (Rysunek 45) jest najprawdopodobniej wynikiem utworzenia ochronnej warstwy tlenkowej, co zostało zaobserwowane przez zespół z Międzynarodowego Uniwersytetu we Florydzie (*ang.* Florida International University) [76]. Obecność tej warstwy została potwierdzona w trakcie testów utleniania w 600°C (Tabela 15).



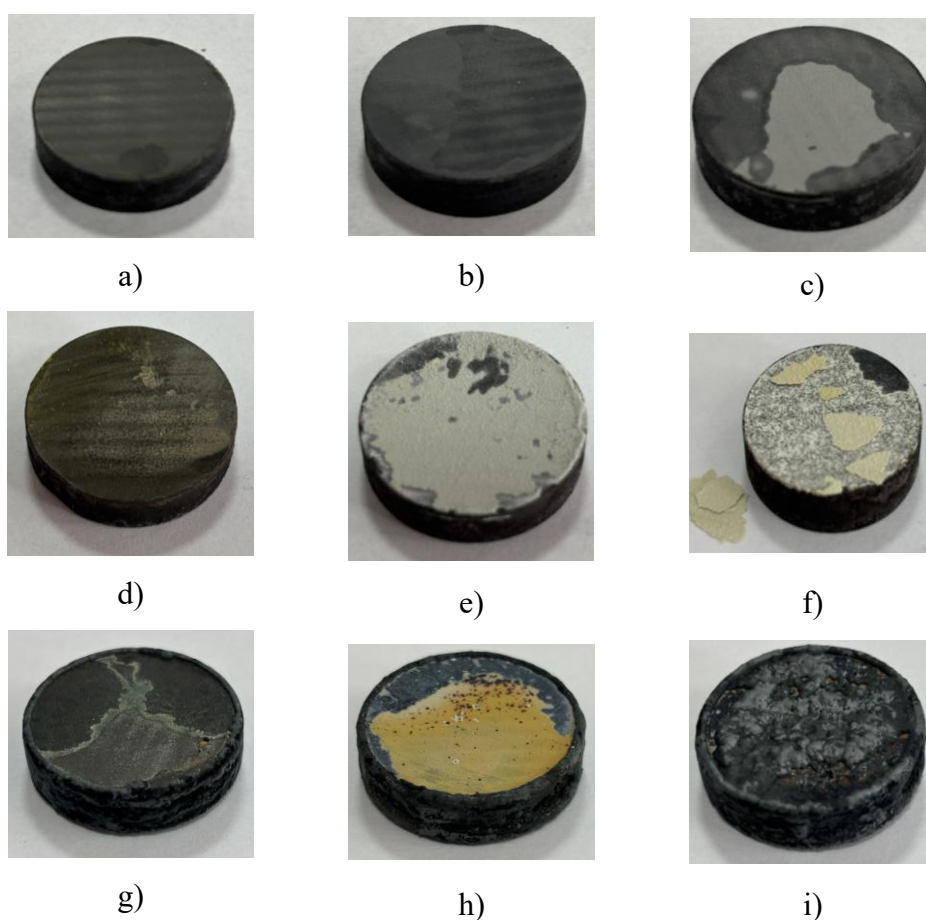
Rysunek 45: Zmiany objętościowego wskaźnika zużycia

Analogiczne zmiany mechanizmów zużycia dla Ti_3AlC_2 zostały zaobserwowane przez zespół z Instytutu Chemii Fizycznej w Lanzhou (*ang.* Lanzhou Institute of Chemical Physics) [110], gdzie znaczny spadek zużycia zaobserwowano w testach przeprowadzonych w temperaturze powyżej $600^{\circ}C$. Uzyskane wyniki badań wskazują na wzrost współczynnika tarcia wraz ze wzrostem temperatury testu w zakresie od 400 do $600^{\circ}C$ (Rysunek 44c), jednocześnie obserwowane jest stopniowe obniżanie objętościowego wskaźnika zużycia (Rysunek 45), co wskazuje na mniejszą podatność na zużycie wytworzonej warstwy tlenkowej, składającej się głównie z tlenku tytanu (Tabela 15). Nie została ona jednak wykryta na powierzchni próbek po testach tarciovo-zużyciowych, co może świadczyć o jej małej grubości.

Tabela 15: Identyfikacja faz na powierzchni próbek po testach wysokotemperaturowych oraz tarciovo-zużyciowych

Temperatura testu	Typ testu	Cr ₂ AlC	Ti ₂ AlC	Ti ₃ AlC ₂
200°C	Tarciovo-zużyciowy	Cr ₂ AlC, Cr ₂ Al	Ti ₂ AlC, Ti ₃ AlC ₂	Ti ₃ AlC ₂ , Ti ₂ AlC
400°C	Tarciovo-zużyciowy	Cr ₂ AlC, Cr ₂ Al	Ti ₂ AlC, Ti ₃ AlC ₂	Ti ₃ AlC ₂ , Ti ₂ AlC
	Utlenianie	Cr ₂ AlC, Cr ₃ C ₇ , Al ₂ O ₃	Ti ₂ AlC, Ti ₃ AlC ₂	Ti ₃ AlC ₂ , TiO ₂ (rutyl)
600°C	Tarciovo-zużyciowy	Cr ₂ AlC, Cr ₂ Al	Ti ₂ AlC, Ti ₃ AlC ₂	Ti ₃ AlC ₂ , TiO ₂ (rutyl), TiO ₂ (anataz)
	Utlenianie	Cr ₂ AlC, Cr ₇ C ₃ , Al ₂ O ₃	TiO ₂ (rutyl), TiO ₂ (anataz), Al ₂ O ₃	TiO ₂ (rutyl), TiO ₂ (anataz)
800°C	Utlenianie	Cr ₂ AlC, Cr ₇ C ₃ , Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃	TiO ₂ (rutyl), Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃

W wyniku prób utleniania przeprowadzonych w temperaturze 400, 600 i 800°C doszło do znacznego utlenienia bocznych krawędzi próbek, pomimo zabezpieczenia ich powierzchni potasowym szkłem wodnym. Powłoki Ti_3AlC_2 w trakcie testów w temperaturze 600 i 800°C uległy odspojeniu od materiału podłoża (Rysunek 46f, i). Najprawdopodobniej jest to wynikiem pęknięcia powłok (Rysunek 38b), które zostało zaobserwowane w trakcie spiekania swobodnego w atmosferze ochronnej. W wyniku przeprowadzonych testów doszło do utlenienia powierzchni powłoki i wytworzenia warstwy składającej się z tlenków aluminium oraz metalu przejściowego (Tabela 15). W przypadku powłoki z Ti_2AlC , warstwa tlenków wytworzona została dopiero w wyniku próby przeprowadzonej w temperaturze 600°C, co może wskazywać na większą odporność na utlenianie w porównaniu do pozostałych dwóch materiałów.



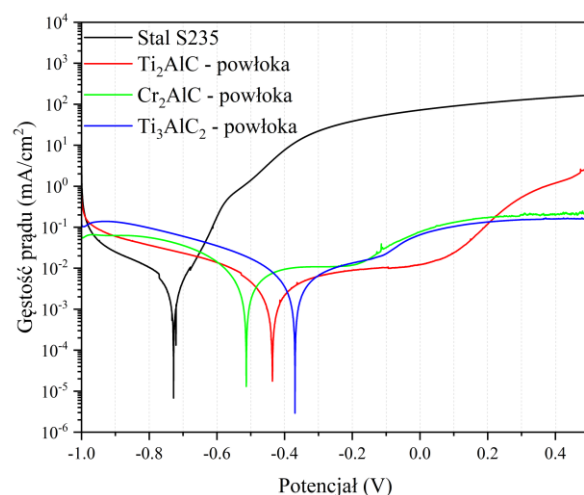
Rysunek 46: Zdjęcia próbek z powłokami po próbie utleniania wysokotemperaturowego: Cr_2AlC – 400°C/500 h (a), Ti_2AlC – 400°C/500 h (b), Ti_3AlC_2 – 400°C/500 h (c), Cr_2AlC – 600°C/500 h (d), Ti_2AlC – 600°C/500 h (e), Ti_3AlC_2 – 600°C/500 h (f), Cr_2AlC – 600°C/500 h (g), Ti_2AlC – 600°C/500 h (h), Ti_3AlC_2 – 600°C/500 h (i)

Zgodnie z innymi pracami [111], proces utleniania Ti_2AlC oraz Ti_3AlC_2 rozpoczyna się od utworzenia warstwy Al_2O_3 , która chroni przed dalszym wnikaniem tlenu w głąb mikrostruktury. Jednocześnie warstwa umożliwia dyfuzję atomów tytanu ku

powierzchni, które powodują powstanie zewnętrznej warstwy tlenku tytanu (Rysunek 46c, e, f, h) [112]. W zależności od temperatury, do 600°C tlenki są w formie mieszaniny anatazu i rutylu, powyżej tej temperatury dochodzi do przemiany fazowej pozostałego anatazu w rutyl [113]. W wyniku utlenienia powłok Cr_2AlC , oprócz wytworzenia warstwy tlenków na powierzchni, dochodzi do powstania warstwy węgla chromu Cr_7C_3 (Tabela 15). Mechanizm ten jest charakterystyczny wyłącznie dla fazy Cr_2AlC i może być wynikiem braku dyfuzji atomów węgla powiązanej ze zmianą charakterystyki warstwy Al_2O_3 , w której rozpuszczone są niewielkie ilości Cr_2O_3 [112].

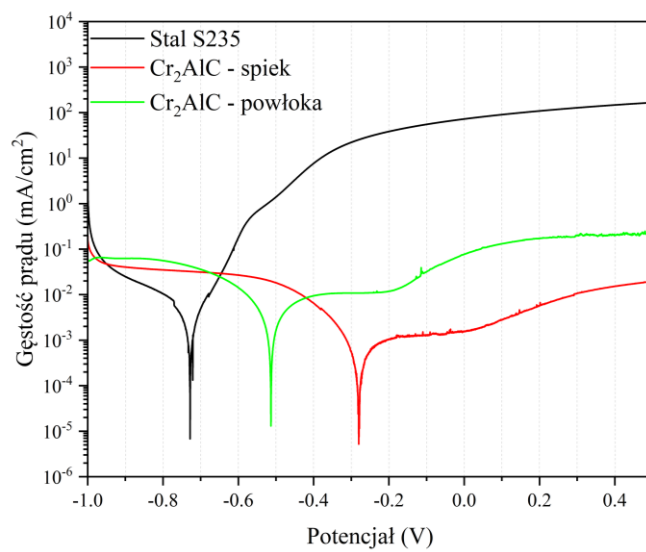
6.2.5. Odporność korozyjna

Ocenę odporności korozyjnej uzyskanych powłok przeprowadzono porównując przebiegi prób potencjodynamicznych materiału podłoża (stal S235), wytworzonych powłok (Rysunek 47a), a także materiału powłok w formie litej wytworzonych spiekaniem SPS (Rysunek 47b-d), zgodnie z parametrami i metodyką przedstawioną w pracy [97]: temperatura i czas spiekania: 1200°C/15 min, ciśnienie prasowania 30 MPa. Ze względu na utratę szczelności powłok w trakcie stabilizacji potencjału stacjonarnego w obszarach nakładania się strumienia natryskowego, powierzchnia próbek została uszczelniona z zastosowaniem silikonu, a następnie zeszlifowana celem odkrycia powierzchni metalicznej. Zabieg uszczelniania jest standardową procedurą stosowaną w celu nadania szczelności powłokom natryskiwanym cieplnie [114,115].

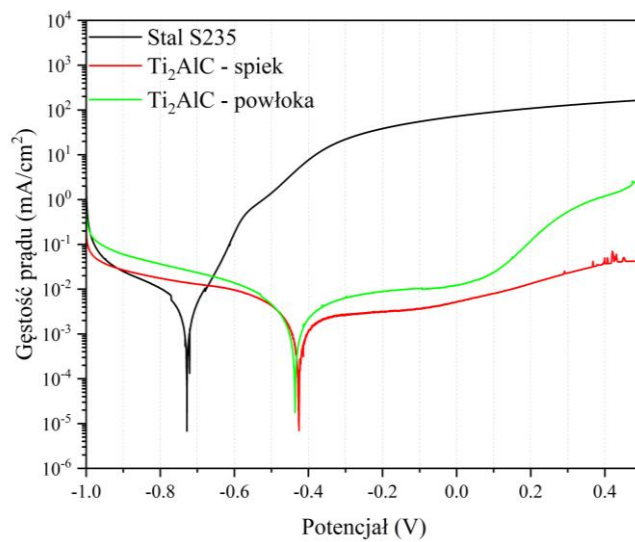


(a)

Rysunek 47: Porównanie krzywych polaryzacji: powłok Cr_2AlC , Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 (a), powłok i spieków Cr_2AlC (b), powłok i spieków Ti_2AlC (c), powłok i spieków Ti_3AlC_2 (d)

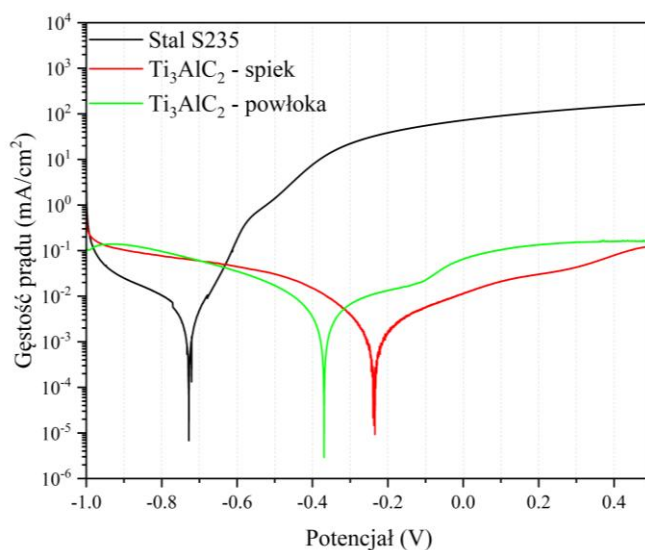


(a)



(c)

Rysunek 47 c.d.: Porównanie krzywych polaryzacji: powłok Cr_2AlC , Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 (a), powłok i spieków Cr_2AlC (b), powłok i spieków Ti_2AlC (c), powłok i spieków Ti_3AlC_2 (d)



(d)

Rysunek 47 c.d.: Porównanie krzywych polaryzacji: powłok Cr_2AlC , Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 (a), powłok i spieków Cr_2AlC (b), powłok i spieków Ti_2AlC (c), powłok i spieków Ti_3AlC_2 (d)

Porównanie przebiegu krzywych polaryzacji wytworzonych powłok oraz podłoża stalowego (Rysunek 47a) wskazuje na wzrost potencjału korozyjnego oraz zmniejszenie gęstości prądu korozyjnego powierzchni pokrytych powłokami, co przekłada się na zwiększenie odporności korozyjnej. W porównaniu z materiałem w formie litej, uzyskane powłoki cechują się mniejszą odpornością na korozję w przypadku Cr_2AlC (Rysunek 47b) oraz Ti_3AlC_2 (Rysunek 47d), oraz podobną odpornością w przypadku powłok Ti_2AlC (Rysunek 47c). Uzyskane parametry pozwalające na ocenę odporności korozyjnej (Tabela 16) porównano z parametrami uzyskiwanymi w literaturze:

- Cr_2AlC : $I_{corr} = 0,267 \mu A$, $E_{corr} = -0,304V$ [116],
- Ti_2AlC : $I_{corr} = ok. 0,200 \mu A$, $E_{corr} = ok. -0,300V$ [117],
- Ti_3AlC_2 : $I_{corr} = 0,788 \mu A$, $E_{corr} = -0,071V$ [118].

Wskazuje to na osiągnięcie porównywalnych potencjałów korozyjnych przez materiał w formie litej oraz wyższych gęstości prądu korozyjnego, co może być wynikiem różnic w aparaturze badawczej lub różnic w składzie fazowym oraz mikrostrukturze.

Tabela 16: Parametry elektrochemiczne uzyskane w wyniku prób potencjodynamicznych

Material powierzchni	S235	Cr ₂ AlC		Ti ₂ AlC		Ti ₃ AlC ₂	
		powłoka	spiek	powłoka	spiek	powłoka	spiek
I_{corr}	3,52	8,46	1,58	3,51	2,5	5,19	1,01
[μA/cm²]	± 1,82	± 3,40	± 0,53	± 1,78	± 1,33	± 0,05	± 0,92
E_{corr}	-778,4	-632,83 ±	-288,4 ±	-513,8	-402,5 ±	-361,5	-178,3 ±
[mV]	± 78,6	156,4	11,9	± 261,7	63,5	± 9,8	44,1
EW [g/mol]	13,96	14,56		13,41		10,45	
CR	0,062	0,058	0,011	0,038	0,027 ±	0,052	0,008
[mm/rok]	±	±	±	±	0,014	±	±
	0,011	0,023	0,004	0,019		0,001	0,007

Obliczona szybkość korozji (Tabela 16) wskazuje, że potencjalnie najbardziej korzystnym materiałem powłokowym w środowisku roztworu chlorku sodu jest Ti₂AlC. Duża szybkość korozji w przypadku Cr₂AlC i Ti₃AlC₂ może być wynikiem wcześniej wykazanej obecności tlenu w powłoce lub obecności większej ilości defektów i naprężeń, które ułatwiają zachodzenie procesów korozyjnych. Potencjalne wyeliminowanie tych cech może przyczynić się do zwiększenia odporności korozyjnej powłoki powyżej wartości uzyskanych przez Ti₂AlC, na co wskazuje szybkość korozji tych materiałów w formie litej.

7. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W wyniku procesu mechanicznej syntezy mieszanin tytanu, aluminium i grafitu, uzyskany został materiał proszkowy składający się z faz Ti_2AlC i TiC . Proces mechanicznej syntezy mieszaniny Cr-Al-C doprowadził do uzyskania roztworu stałego aluminium i węgla w chromie. W trakcie mielenia mieszanin zawierających tytan, doszło do reakcji egzotermicznej między 2 a 4 h mielenia, będącej prawdopodobną przyczyną powstania faz TiC i Ti_2AlC . W trakcie mielenia mieszaniny zawierającej chrom nie zaobserwowano tej reakcji.

Bezcisnieniowe spiekanie iskrowo-plazmowe proszków po procesie mechanicznej syntezy umożliwia uzyskanie struktury składającej się w przeważającej części z faz MAX: Cr_2AlC , Ti_2AlC oraz Ti_3AlC_2 , stanowiących co najmniej 98% mas. uzyskanego materiału. Mikrofotografie uzyskanych materiałów wskazują na obecność aglomeratów i agregatów o wielkości kilkunastu mikrometrów, składających się z pierwotnych cząstek o wielkości od 1 do 3 μm .

Proces natryskiwania aerozolu na zimno umożliwia wytworzenie powłok z każdego z uzyskanych proszków. Jest to pierwsza praca, która wskazuje na możliwość zastosowania tej techniki, bazującej na niskociśnieniowym natryskiwaniu na zimno, do wytwarzania powłok z tych materiałów. Uzyskane wydajności osadzania powłok są mniejsze od zaobserwowanych przy wytwarzaniu powłok metodą wysokociśnieniowego natryskiwania na zimno, ale znacznie większe od uzyskanych metodą osadzania aerozolu.

W wyniku procesu nie doszło do zmian w składzie fazowym powłok. Zauważona natomiast została zmiana orientacji struktury w kierunku płaszczyzn (002), co jest wynikiem deformacji materiału powłokowego w trakcie zderzenia z materiałem podłoża. Uzyskane powłoki wykazują duży stopień zagęszczenia i brak pęknięć poprzecznych, które były charakterystyczne dla metody wysokociśnieniowego natryskiwania na zimno.

Zastosowanie obróbki poprocesowej w postaci spiekania swobodnego oraz spiekania iskrowo-plazmowego spowodowało redukcję nieciągłości między cząstkami w powłokach Ti_2AlC i Cr_2AlC . Jednocześnie, procesy te spowodowały dyfuzję aluminium do wewnątrz materiału podłoża. Efekt ten został ograniczony przy zastosowaniu spiekania iskrowo-plazmowego, dzięki znacznie skróconemu czasowi

trwania procesu, co umożliwiło utrzymanie struktury fazowej powłoki. Obróbka poprocesowa powłok Ti_3AlC_2 spowodowała pojawienie się pęknięć w powłoce po spiekaniu swobodnym oraz nieznaczny wzrost porowatości w przypadku techniki SPS.

Badania właściwości mechanicznych metodą indentacji wskazują na uzyskanie niższych wartości modułu sztywności i twardości względem materiałów w formie litej. W wyniku zastosowanych procesów spiekania, ulegają one zwiększeniu do wartości zbliżonych do materiałów litych, głównie dzięki poprawie połączeń między cząstkami i redukcji porowatości. Wyjątkiem są powłoki Cr_2AlC spiekane swobodnie, które w wyniku intensywnej dyfuzji aluminium do materiału podłoża ulegają przemianie fazowej w węgliki Cr_3C_7 i Cr_3C_2 o dużej porowatości.

Badania przyczepności metodą odrywania wskazują na uzyskanie przyczepności powyżej zakresu 40–60 MPa w przypadku każdej z powłok, co jest wartością charakterystyczną dla technik natryskiwania na zimno powłok osadzonych na rozwiniętej powierzchni. Ze względu na uzyskanie przełomów na granicy powłoka-klej, analizę wpływu obróbki poprocesowej na przyczepność wykonano metodą poprzecznego zarysowania. Uzyskane wyniki wskazują na poprawę odporności na pęknięcia adhezyjne i kohezyjne powłok Ti_2AlC i Cr_2AlC wytworzonych w procesach spiekania swobodnego i iskrowo-plazmowego, a także zmniejszenie pola powierzchni przełomu stożkowego powstałego w wyniku usunięcia wierzchniej warstwy powłoki. Wyniki pomiarów powłok Ti_3AlC_2 po obróbce poprocesowej jest różny w zależności od zastosowanej siły nacisku węgelnika.

Przeprowadzone testy tarciovo-zużyciowe wskazują na uzyskanie przez powłoki małego współczynnika tarcia (0,2–0,3) podczas testów przeprowadzonych w temperaturze pokojowej. Wytworzona warstwa tlenkowa w trakcie prób przeprowadzonych w temperaturze 400 i 600°C prowadzi do wzrostu współczynnika tarcia do wartości 0,5–0,8, a także obniżenia uzyskanych wartości objętościowego wskaźnika zużycia. Porównanie z danymi literaturowymi wskazuje na zmianę charakteru zużycia z abrazyjnego na oksydacyjny wraz ze wzrostem temperatury.

Analiza odporności na utlenianie powłok wskazuje na zwiększoną podatność powłok Ti_3AlC_2 na delaminację w 600 i 800°C, która może być powiązana z powstawaniem pęknięć w powłoce, zauważonych w trakcie spiekania swobodnego.

Mechanizm utleniania powłok opiera się na wytworzeniu warstwy tlenku aluminium na ich powierzchni, która umożliwia dyfuzję atomów metalu przejściowego na zewnątrz powłoki i tworzenie kolejnej warstwy tlenków. W powłokach z Cr_2AlC , dochodzi dodatkowo do wytworzenia warstwy pozbawionej aluminium, składającej się z węglika Cr_3C_7 .

Ocena odporności korozyjnej metodą potencjodynamiczną wskazuje na uzyskanie zwiększonej odporności korozyjnej względem stali S235 w środowisku roztworu chlorku sodu dla każdej z badanych powłok. Jednocześnie, uzyskane parametry gęstości prądu i potencjału korozyjnego wskazują na obniżoną odporność korozyjną powłok w porównaniu do litych spieków, co może być wynikiem obecności defektów w powłokach, lub absorpcji tlenu w trakcie nanoszenia powłok Cr_2AlC .

W wyniku przeprowadzonych badań opracowano technologię wytwarzania, natryskiwania oraz obróbki poprocesowej powłok z faz MAX, które cechują się dobrą przyczepnością oraz umożliwiają poprawę odporności powierzchni na warunki zużyciowe i korozyjne. Dalsze badania prowadzone będą w zakresie optymalizacji rozkładu wielkości i morfologii materiału wyjściowego, zastosowania innych typów faz MAX oraz wykorzystania efektu dyfuzji aluminium w trakcie obróbki poprocesowej celem tworzenia struktur wielowarstwowych.

BIBLIOGRAFIA

1. https://defence-industry-space.ec.europa.eu/eu-aeronautics-industry_en.
2. <https://www.zionmarketresearch.com/report/civil-aviation-industry>.
3. Stężycycki, P. Polski Przemysł Lotniczy. Potencjał i perspektywy rozwoju. **2024**.
4. Li, N.; Wang, Q.; Dong, F.; Liu, X.; Han, P.; Han, Y. Research Progress of Coating Preparation on Light Alloys in Aviation Field: A Review. *Materials* **2022**, *15*, 8535, doi:10.3390/ma15238535.
5. Afandi, N.; Mahalingam, S.; Tan, A.W.-Y.; Manap, A.; Mohd Yunus, S.; Sun, W.; Zulkipli, A.; Chan, X.W.; Chong, A.I.-X.; Om, N.I.; et al. Remarkable Potential of Cold Spray in Overlay Restoration for Power Plants: Key Challenges, Recent Developments, and Future Prospects. *Coatings* **2023**, *13*, 2059, doi:10.3390/coatings13122059.
6. Singh, S.; Berndt, C.C.; Singh Raman, R.K.; Singh, H.; Ang, A.S.M. Applications and Developments of Thermal Spray Coatings for the Iron and Steel Industry. *Materials* **2023**, *16*, 516, doi:10.3390/ma16020516.
7. Jones, R.; Matthews, N.; Peng, D.; Raman, R.K.S.; Phan, N. Experimental Studies into the Analysis Required for the Durability Assessment of 7075 and 6061 Cold Spray Repairs to Military Aircraft. *Aerospace* **2020**, *7*, 119, doi:10.3390/aerospace7090119.
8. Rohde, H.; Kudielka, H. Strukturuntersuchungen an Carbosulfiden von Titan und Zirkon. **1960**, *114*, 447-456, doi:10.1524/zkri.1960.114.16.447.
9. Jeitschko, W.; Nowotny, H.; Benesovsky, F. Kohlenstoffhaltige ternäre Verbindungen (H-Phase). *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **1963**, *94*, 672-676, doi:10.1007/BF00913068.
10. Barsoum, M.W.; El-Raghy, T. Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic: Ti₃SiC₂. *Journal of the American Ceramic Society* **1996**, *79*, 1953-1956, doi:10.1111/j.1151-2916.1996.tb08018.x.
11. Barsoum, M. *MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides*; 2013; pp. 1-421.
12. Naguib, M.; Mochalin, V.N.; Barsoum, M.W.; Gogotsi, Y. 25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials. *Advanced Materials* **2014**, *26*, 992-1005, doi:10.1002/adma.201304138.
13. Alam, M.S.; Chowdhury, M.A.; Kowser, M.A.; Islam, M.S.; Islam, M.M.; Khandaker, T. Advances of MAX phases: Synthesis, characterizations and challenges. *Engineering Reports* **2024**, *6*, e12911, doi:10.1002/eng2.12911.
14. Dahlqvist, M.; Barsoum, M.W.; Rosen, J. MAX phases – Past, present, and future. *Materials Today* **2024**, *72*, 1-24, doi:10.1016/j.mattod.2023.11.010.
15. Zhang, W.; Li, S.; Zhang, X.; Chen, X. Research and Development on Cold-Sprayed MAX Phase Coatings. *Coatings* **2023**, *13*, doi:10.3390/coatings13050869.
16. Podhurska, V.Y.; Ostash, O.P.; Vasylyv, B.D.; Prikhna, T.O.; Sverdun, V.B.; Karpets, M.V.; Serbeniuk, T.B. Wear Resistance of Ti–Al–C MAX Phases-Based Materials for Pantographs Inserts of Electric Vehicles. In Proceedings of the Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications, Cham, 2021//, **2021**; pp. 607-614.
17. Zhao, H.; Feng, Y.; Zhou, Z.; Qian, G.; Zhang, J.; Huang, X.; Zhang, X. Effect of electrical current density, apparent contact pressure, and sliding velocity on the electrical sliding wear behavior of Cu–Ti₃AlC₂ composites. *Wear* **2020**, *444-445*, 203156, doi:10.1016/j.wear.2019.203156.

18. Wu, G.; Dong, K.; Xu, Z.; Xiao, S.; Wei, W.; Chen, H.; Li, J.; Huang, Z.; Li, J.; Gao, G.; et al. Pantograph–catenary electrical contact system of high-speed railways: recent progress, challenges, and outlooks. *Railway Engineering Science* **2022**, *30*, 437-467, doi:10.1007/s40534-022-00281-2.
19. Gonzalez-Julian, J. Processing of MAX phases: From synthesis to applications. *Journal of the American Ceramic Society* **2021**, *104*, 659-690, doi:10.1111/jace.17544.
20. Shamsipoor, A.; Mousavi, B.; Razavi, M.; Bahamirian, M.; Farvizi, M. Cr₂AlC MAX phase: A promising bond coat TBC material with high resistance to high temperature oxidation. *Ceramics International* **2025**, *51*, 6439-6447, doi:10.1016/j.ceramint.2024.12.088.
21. Gonzalez-Julian, J.; Mauer, G.; Sebold, D.; Mack, D.E.; Vassen, R. Cr₂AlC MAX phase as bond coat for thermal barrier coatings: Processing, testing under thermal gradient loading, and future challenges. *Journal of the American Ceramic Society* **2020**, *103*, 2362-2375, doi:10.1111/jace.16935.
22. Chee Hon Cheong, A.; Sivanesan, S. Perspective Chapter: The Application of Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ). In *Zirconia - New Advances, Structure, Fabrication and Applications*, M. Basheer Al-Naib, U.M., Ed.; IntechOpen: Rijeka, **2023**.
23. Lapauw, T.; Tunca, B.; Joris, J.; Jianu, A.; Fetzer, R.; Weisenburger, A.; Vleugels, J.; Lambrinou, K. Interaction of Mn+1AX_n phases with oxygen-poor, static and fast-flowing liquid lead-bismuth eutectic. *Journal of Nuclear Materials* **2019**, *520*, 258-272, doi:10.1016/j.jnucmat.2019.04.010.
24. Trandafir, M.M.; Neațu, F.; Chirica, I.M.; Neațu, Ș.; Kuncser, A.C.; Cucolea, E.I.; Natu, V.; Barsoum, M.W.; Florea, M. Highly Efficient Ultralow Pd Loading Supported on MAX Phases for Chemoselective Hydrogenation. *ACS Catalysis* **2020**, *10*, 5899-5908, doi:10.1021/acscatal.0c00082.
25. Wang, K.; Du, H.; Wang, Z.; Gao, M.; Pan, H.; Liu, Y. Novel MAX-phase Ti₃AlC₂ catalyst for improving the reversible hydrogen storage properties of MgH₂. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *42*, doi:10.1016/j.ijhydene.2016.10.073.
26. Chen, W.; Tang, J.; Shi, X.; Ye, N.; Yue, Z.; Lin, X. Synthesis and formation mechanism of high-purity Ti₃AlC₂ powders by microwave sintering. *International Journal of Applied Ceramic Technology* **2020**, *17*, 778-789, doi:10.1111/ijac.13452.
27. Korchagin, M.A.; Gavrilov, A.I.; Grishina, I.V.; Dudina, D.V.; Ukhina, A.V.; Bokhonov, B.B.; Lyakhov, N.Z. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Ti₃SiC₂ and Ti₃AlC₂ Single-Phase MAX Phases in Mechanically Activated Mixtures of Initial Reactants. *Combustion, Explosion, and Shock Waves* **2022**, *58*, 46-53, doi:10.1134/S0010508222010051.
28. Mahmoudi, Z.; Tabaian, S.H.; Mahboubi, F.; Rezaie, H.R. Investigation of sputtering conditions and thermal annealing on formation of Ti-Al-C coating for MAX phase synthesis. *Journal of the Australian Ceramic Society* **2025**, doi:10.1007/s41779-025-01216-w.
29. Xu, Y.; Zhang, Y.; Zhang, A.; Ma, G.; Wang, Z.; Wang, A. HiPIMS induced a facile synthesis of Ti₃SiC₂ MAX phase coating at 850 °C. *Surface and Coatings Technology* **2025**, *501*, 131930, doi:10.1016/j.surfcoat.2025.131930.
30. Swadźba, R.; Mendala, B.; Swadźba, L.; Kania-Pifczyk, Z.; Kubiczek, M.; Garbiec, D.; Wiśniewski, J. Microstructural characterization and high temperature oxidation kinetics of Ti-Al-C MAX phase-based coatings deposited by closed

- hollow cathode PVD on TiAl 48–2-2. *Surface and Coatings Technology* **2025**, 512, 132369, doi:10.1016/j.surfcoat.2025.132369.
31. Wozniak, J.; Jastrzębska, A.; Olszyna, A. Challenges and opportunities in tailoring MAX phases as a starting materials for MXenes development. *Materials Technology* **2022**, 37, 1639-1650, doi:10.1080/10667857.2021.1968102.
 32. Tejero-Martin, D.; Rezvani Rad, M.; McDonald, A.; Hussain, T. Beyond Traditional Coatings: A Review on Thermal-Sprayed Functional and Smart Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology* **2019**, 28, 598-644, doi:10.1007/s11666-019-00857-1.
 33. Li, C.-J.; Luo, X.-T.; Yao, S.-W.; Li, G.-R.; Li, C.-X.; Yang, G.-J. The Bonding Formation during Thermal Spraying of Ceramic Coatings: A Review. *Journal of Thermal Spray Technology* **2022**, 31, 780-817, doi:10.1007/s11666-022-01379-z.
 34. Papyrin, A. Cold spray technology. *Advanced Materials and Processes* **2001**, 159, 49-51, doi:10.1016/B978-0-08-045155-8.X5000-5.
 35. Fauchais, P.; Heberlein, J.; Boulos, M. Thermal Spray Fundamentals. **2014**; pp. 1113-1250.
 36. Champagne, V.K.; Champagne, V.K.; Widener, C. Cold Spray Applications. In *Cold-Spray Coatings: Recent Trends and Future perspectives*, Cavaliere, P., Ed.; Springer International Publishing: Cham, **2018**; pp. 25-56.
 37. Yin, S.; Cavaliere, P.; Aldwell, B.; Jenkins, R.; Liao, H.; Li, W.; Lupoi, R. Cold spray additive manufacturing and repair: Fundamentals and applications. *Additive Manufacturing* **2018**, 21, 628-650, doi:10.1016/j.addma.2018.04.017.
 38. Sun, W.; Chu, X.; Lan, H.; Huang, R.; Huang, J.; Xie, Y.; Huang, J.; Huang, G. Current Implementation Status of Cold Spray Technology: A Short Review. *Journal of Thermal Spray Technology* **2022**, 31, 848-865, doi:10.1007/s11666-022-01382-4.
 39. Kowalski, K.; Duraziński, T.; Pietrowicz, S. A study of the influence of geometric parameters of a de Laval nozzle on the Cold Spray process. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2025**, 240, 126655, doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2024.126655.
 40. Van Steenkiste, T.H.; Smith, J.R.; Teets, R.E. Aluminum coatings via kinetic spray with relatively large powder particles. *Surface and Coatings Technology* **2002**, 154, 237-252, doi:10.1016/S0257-8972(02)00018-X.
 41. Afandi, N.; Mahalingam, S.; Tan, A.W.; Manap, A.; Mohd Yunus, S.; Sun, W.; Zulkipli, A.; Chan, X.W.; Chong, A.I.; Om, N.I.; et al. Remarkable Potential of Cold Spray in Overlay Restoration for Power Plants: Key Challenges, Recent Developments, and Future Prospects. *Coatings* **2023**, 13, doi:10.3390/coatings13122059.
 42. Akedo, J.; Lebedev, M. Microstructure and Electrical Properties of Lead Zirconate Titanate (Pb(Zr₅₂/Ti₄₈)O₃) Thick Films Deposited by Aerosol Deposition Method. *Japanese Journal of Applied Physics* **1999**, 38, 5397, doi:10.1143/JJAP.38.5397.
 43. Hanft, D.; Exner, J.; Schubert, M.; Stöcker, T.; Fuierer, P.; Moos, R. An Overview of the Aerosol Deposition Method: Process Fundamentals and New Trends in Materials Applications. *Journal of Ceramic Science and Technology* **2015**, 6, 147-182, doi:10.4416/JCST2015-00018.
 44. Akedo, J. Room Temperature Impact Consolidation (RTIC) of Fine Ceramic Powder by Aerosol Deposition Method and Applications to Microdevices. *Journal of Thermal Spray Technology* **2008**, 17, 181-198, doi:10.1007/s11666-008-9163-7.

45. Akedo, J. Room temperature impact consolidation and application to ceramic coatings: aerosol deposition method. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2020**, *128*, 101-116, doi:10.2109/jcersj2.19196.
46. Shinoda, K.; Akedo, J. Aerosol Deposition Method. In *Multi-dimensional Additive Manufacturing*, Kirihara, S., Nakata, K., Eds.; Springer Singapore: Singapore, **2021**; pp. 107-127.
47. Wang, X.; Paredes Camacho, R.A.; Xu, X.; Wang, Y.; Qiang, Y.; Kungl, H.; Eichel, R.-A.; Zhang, Y.; Lu, L. Aerosol deposition technology and its applications in batteries. *Nano Materials Science* **2024**, *6*, 24-37, doi:10.1016/j.nanoms.2023.11.002.
48. Cho, S.H.; Yoon, Y.J. Multi-layer TiO₂ films prepared by aerosol deposition method for dye-sensitized solar cells. *Thin Solid Films* **2013**, *547*, 91-94, doi:10.1016/j.tsf.2013.04.107.
49. Schubert, M.; Hanft, D.; Nazarenius, T.; Exner, J.; Schubert, M.; Nieke, P.; Glosse, P.; Leupold, N.; Kita, J.; Moos, R. Powder aerosol deposition method — novel applications in the field of sensing and energy technology. *Functional Materials Letters* **2019**, *12*, 1930005, doi:10.1142/S1793604719300056.
50. Eckstein, U.R.; Detsch, R.; Khansur, N.H.; Brehl, M.; Deisinger, U.; de Ligny, D.; Boccaccini, A.R.; Webber, K.G. Bioactive glass coating using aerosol deposition. *Ceramics International* **2019**, *45*, 14728-14732, doi:10.1016/j.ceramint.2019.04.197.
51. Kim, I.-S.; Cho, M.-Y.; Jeong, Y.; Shin, Y.-C.; Lee, D.-W.; Park, C.; Koo, S.-M.; Ho Shin, W.; Yang, W.-J.; Park, Y.; et al. Aerosol-deposited Al₂O₃/PTFE hydrophobic coatings with adjustable transparency. *Journal of the American Ceramic Society* **2021**, *104*, 1716-1725, doi:10.1111/jace.17609.
52. Gong, X.; Kuo, Y.-C.; Zhou, G.; Wu, W.-J.; Liao, W.-H. An aerosol deposition based MEMS piezoelectric accelerometer for low noise measurement. *Microsystems & Nanoengineering* **2023**, *9*, 23, doi:10.1038/s41378-023-00484-5.
53. Wei, Y.-K.; Luo, X.-T.; Ge, Y.; Chu, X.; Huang, G.-S.; Li, C.-J. Deposition of fully dense Al-based coatings via in-situ micro-forging assisted cold spray for excellent corrosion protection of AZ31B magnesium alloy. *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, *806*, 1116-1126, doi:10.1016/j.jallcom.2019.07.279.
54. Nikbakht, R.; Cojocar, C.V.; Aghasibeig, M.; Irissou, É.; Kim, T.-S.; Kim, H.S.; Jodoin, B. Cold Spray and Laser-Assisted Cold Spray of CrMnCoFeNi High Entropy Alloy Using Nitrogen as the Propelling Gas. *Journal of Thermal Spray Technology* **2022**, *31*, 1129-1142, doi:10.1007/s11666-022-01361-9.
55. Liu, Q.; Gong, C.; Zhou, C.; Liang, T.; Liu, Y.; Hao, Z.; Lin, C.; Liu, J.; Wang, Q.; Tian, X. Plasma in-situ thermal-assisted cold spray depositing of 7075 aluminum alloys: Microstructure optimization and property enhancement. *Materials & Design* **2025**, *257*, 114483, doi:10.1016/j.matdes.2025.114483.
56. Sanami, K.; Shahien, M.; Yumoto, A.; Akedo, J.; Shinoda, K. Evaluating the Mechanical Properties of Dense Hybrid Aerosol Deposition Alumina Coatings Using the Nanoindentation Method. *Journal of Thermal Spray Technology* **2023**, *32*, 729-736, doi:10.1007/s11666-022-01518-6.
57. Shahien, M.; Shinoda, K. Hybrid Aerosol Deposition of Dense Al₂O₃ Coatings and Evaluation of the Through-Thickness Effect. In *Proceedings of the ITSC 2023*, **2023**; pp. 443-449.
58. Shahien, M.; Shinoda, K.; Akedo, J. Hybrid Aerosol Deposition as an Outstanding Prospective for Dense Barrier Ceramic Coatings Deposition on Different Substrates. In *Proceedings of the ITSC2022*, **2022**; pp. 709-715.

59. Jang, S.O.; Cho, C.; Kim, J.H.; Kang, I.J.; Chang, H.; Park, H.; Lee, K.; Kim, D.G.; Seok, H.W. Microwave Plasma Assisted Aerosol Deposition (μ -PAD) for Ceramic Coating Applications. *Ceramics* **2022**, *5*, 1174-1184, doi:10.3390/ceramics5040083.
60. Kang, I.-J.; Cho, C.-H.; Chang, H.; Jang, S.-O.; Park, H.-J.; Kim, D.-G.; Lee, K.-M.; Kim, J.-H. Characteristics of Plasma Flow for Microwave Plasma Assisted Aerosol Deposition. *Nanomaterials* **2021**, *11*, doi:10.3390/nano11071705.
61. Kubicki, G.; Leshchynsky, V.; Elseddawy, A.; Wiśniewska, M.; Maev, R.G.; Jakubowicz, J.; Sulej-Chojnacka, J. Microstructure and Properties of Hydroxyapatite Coatings Made by Aerosol Cold Spraying–Sintering Technology. *Coatings* **2022**, *12*, doi:10.3390/coatings12040535.
62. Wiśniewska, M.; Kubicki, G.; Marczewski, M.; Leshchynsky, V.; Celotti, L.; Szybowicz, M.; Garbiec, D. Aerosol-Deposited 8YSZ Coating for Thermal Shielding of 3YSZ/CNT Composites. *Coatings* **2024**, *14*, doi:10.3390/coatings14091186.
63. Leshchynsky, V.; Kubicki, G.; Sulej-Chojnacka, J.; Elseddawy, A.; Maev, R. Aerosol Cold Spray Technology for Ceramic and Metal Coating Deposition. In Proceedings of the ITSC2022, **2022**; pp. 695-700.
64. Myalska-Głowacka, H.; Kubicki, G.; Cios, G.; Godzierz, M.; Goldsztajn, K.; Kurtyka, K.; Sokołowski, P.; Szewczenko, J. Microstructural stability of Ti-TiC satellites in aerosol cold-sprayed titanium coatings. *Surface and Coatings Technology* **2025**, *504*, 132033, doi:10.1016/j.surfcoat.2025.132033.
65. Chatelain, D.; Céleste, G.; Denoirjean, A.; Rossignol, F.; Tessier-Doyen, N.; Guipont, V. Deposition of hydroxyapatite (HA) and yttria ceramic powders by low pressure cold spray involving vacuum atmosphere. *Materials Today Communications* **2025**, *46*, 112802, doi:10.1016/j.mtcomm.2025.112802.
66. Huang, Y.; Li, H.; Liu, J.; Wu, Z.; Wang, Q.; Ramachandran, C.S. Research Progress on Post-Treatment Technologies of Cold Spray Coatings. *Coatings* **2025**, *15*, 265, doi:10.3390/coatings15030265.
67. Huang, R.; Sone, M.; Ma, W.; Fukanuma, H. The effects of heat treatment on the mechanical properties of cold-sprayed coatings. *Surface and Coatings Technology* **2015**, *261*, 278-288, doi:j.surfcoat.2014.11.017.
68. Markocsan, N.; Manitsas, D.; Jiang, J.; Björklund, S. MAX-phase coatings produced by thermal spraying. *Journal of Superhard Materials* **2017**, *39*, 355-364, doi:10.3103/S1063457617050082.
69. Zhang, Z.; Lim, S.H.; Chai, J.; Lai, D.M.Y.; Lim, P.C.; Cheong, A.K.H.; Wang, S.; Jin, H.; Pan, J. Kerosene-fuelled high velocity oxy-fuel (HVOF) spray of Ti₂AlC MAX phase powders. *Journal of Alloys and Compounds* **2018**, *735*, 377-385, doi:10.1016/j.jallcom.2017.11.157.
70. Piechowiak, M.A.; Henon, J.; Durand-Panteix, O.; Etchegoyen, G.; Coudert, V.; Marchet, P.; Rossignol, F. Growth of dense Ti₃SiC₂ MAX phase films elaborated at room temperature by aerosol deposition method. *Journal of the European Ceramic Society* **2014**, *34*, 1063-1072, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.11.019.
71. Henon, J.; Piechowiak, M.A.; Durand-Panteix, O.; Etchegoyen, G.; Masson, O.; Dublanche-Tixier, C.; Marchet, P.; Lucas, B.; Rossignol, F. Dense and highly textured coatings obtained by aerosol deposition method from Ti₃SiC₂ powder: Comparison to a dense material sintered by Spark Plasma Sintering. *Journal of the European Ceramic Society* **2015**, *35*, 1179-1189, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.012.

72. Manokhin, S.S.; Barinov, V.Y.; Golosova, O.A. Aerosol Deposition of MAX Phase-Based Coatings onto High-Temperature Nickel Alloy. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* **2019**, *28*, 210-212, doi:10.3103/S1061386219030087.
73. Elsenberg, A.; Gärtner, F.; Klassen, T. Aerosol Deposition of Ti₃SiC₂-MAX-Phase Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology* **2021**, *30*, 1121-1135, doi:10.1007/s11666-021-01194-y.
74. Gutzmann, H.; Gärtner, F.; Höche, D.; Blawert, C.; Klassen, T. Cold Spraying of Ti₂AlC MAX-Phase Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology* **2013**, *22*, 406-412, doi:10.1007/s11666-012-9843-1.
75. Maier, B.R.; Garcia-Diaz, B.L.; Hauch, B.; Olson, L.C.; Sindelar, R.L.; Sridharan, K. Cold spray deposition of Ti₂AlC coatings for improved nuclear fuel cladding. *Journal of Nuclear Materials* **2015**, *466*, 712-717, doi:10.1016/j.jnucmat.2015.06.028.
76. Loganathan, A.; Sahu, A.; Rudolf, C.; Zhang, C.; Rengifo, S.; Laha, T.; Boesl, B.; Agarwal, A. Multi-scale tribological and nanomechanical behavior of cold sprayed Ti₂AlC MAX phase coating. *Surface and Coatings Technology* **2018**, *334*, 384-393, doi:10.1016/j.surfcoat.2017.11.067.
77. Go, T.; Sohn, Y.J.; Mauer, G.; Vaßen, R.; Gonzalez-Julian, J. Cold spray deposition of Cr₂AlC MAX phase for coatings and bond-coat layers. *Journal of the European Ceramic Society* **2019**, *39*, 860-867, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.035.
78. Elsenberg, A.; Busato, M.; Gärtner, F.; List, A.; Bruera, A.; Bolelli, G.; Lusvarghi, L.; Klassen, T. Influence of MAX-Phase Deformability on Coating Formation by Cold Spraying. *Journal of Thermal Spray Technology* **2021**, *30*, 617-642, doi:10.1007/s11666-020-01110-w.
79. Ion, A.; Sallot, P.; Badea, V.; Duport, P.; Popescu, C.; Denoirjean, A. The Dual Character of MAX Phase Nano-Layered Structure Highlighted by Supersonic Particles Deposition. *Coatings* **2021**, *11*, 1038, doi:10.3390/coatings11091038.
80. Moreno-Murguía, B.; Mora-García, A.G.; Canales-Siller, H.; Giraldo-Betancur, A.L.; Espinosa-Arbelaiz, D.G.; Muñoz-Saldaña, J. Influence of stand-off distance and pressure in copper coatings deposition efficiency and particle velocity. *Surface and Coatings Technology* **2022**, *430*, 127986, doi:10.1016/j.surfcoat.2021.127986.
81. Naoe, K.; Nishiki, M.; Yumoto, A. Relationship Between Impact Velocity of Al₂O₃ Particles and Deposition Efficiency in Aerosol Deposition Method. *Journal of Thermal Spray Technology* **2013**, *22*, 1267-1274, doi:10.1007/s11666-013-0031-8.
82. Rietveld, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Applied Crystallography* **1969**, *2*, 65-71, doi:10.1107/S0021889869006558.
83. Hadi, M.A.; Roknuzzaman, M.; Nasir, M.T.; Monira, U.; Naqib, S.H.; Chroneos, A.; Islam, A.K.M.A.; Alarco, J.A.; Ostrikov, K. Effects of Al substitution by Si in Ti₃AlC₂ nanolaminate. *Scientific Reports* **2021**, *11*, 3410, doi:10.1038/s41598-021-81346-w.
84. ASTM G102: Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. *ASTM International* **2023**, West Conshohocken, PA.
85. Oliver, W.C.; Pharr, G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of materials research* **1992**, *7*, 1564-1583, doi:10.1557/JMR.1992.1564.

86. ASTM 4541: Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers. *ASTM International* **2022**, West Conshohocken, PA.
87. Kumar, A.; Vostrak, M.; Houdkova, S. Surface and Cross-Sectional Micro-scratch Characterization of Cold-Sprayed SS316L Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology* **2025**, doi:10.1007/s11666-025-02029-w.
88. Nohava, J.; Bonferroni, B.; Bolelli, G.; Lusvarghi, L. Interesting aspects of indentation and scratch methods for characterization of thermally-sprayed coatings. *Surface and Coatings Technology* **2010**, *205*, 1127-1131, doi:10.1016/j.surfcoat.2010.08.086.
89. ASTM G99: Standard Test Method for Wear and Friction Testing with a Pin-on-Disk or Ball-on-Disk Apparatus. *ASTM International* **2023**, West Conshohocken, PA.
90. Shahin, N.; Kazemi, S.; Heidarpour, A. Mechanochemical synthesis mechanism of Ti₃AlC₂ MAX phase from elemental powders of Ti, Al and C. *Advanced Powder Technology* **2016**, *27*, 1775-1780, doi:10.1016/j.appt.2016.06.008.
91. Nejat, B.; Ebrahimzadeh, I.; Rafiei, M. Fabrication of Ti₂AlC Compound by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering and Investigation of Its Cyclic Oxidation Behavior. *Journal of Materials Engineering and Performance* **2023**, *32*, 8846-8857, doi:10.1007/s11665-023-08044-8.
92. Yang, C.; Jin, S.Z.; Liang, B.Y.; Jia, S.S. Low-temperature synthesis of high-purity Ti₃AlC₂ by MA-SPS technique. *Journal of the European Ceramic Society* **2009**, *29*, 181-185, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.035.
93. Zakeri, M.; Rahimipour, M.R.; Sadrnezhad, S.K. Study on feasibility of Ti₃AlC₂ synthesis by mechanical alloying and heat treatment. *Powder Metallurgy* **2011**, *54*, 273-277, doi:10.1179/174329009x457081.
94. Mansouri, B.; Rafiei, M.; Ebrahimzadeh, I.; Naeimi, F.; Barekat, M. The effect of milling time and heat treatment on the synthesis of the Cr₂AlC MAX phase. *Canadian Metallurgical Quarterly* **2024**, *63*, 970-980, doi:10.1080/00084433.2023.2251210.
95. Shahin, N.; Heidarpour, A.; Kazemi, S. The purity evolution of Ti₃AlC₂ MAX phase synthesized by mechanochemical route: The effect of Al content and high-temperature annealing. *Engineering Reports* **2024**, *6*, e12814, doi:10.1002/eng2.12814.
96. Şenyurt, B.; Ağaoğulları, D.; Akçamlı, N. Solid-state synthesis of Cr₂AlC MAX phase from mechanically activated Cr/Al/C powder blends. *Journal of Alloys and Compounds* **2025**, *1026*, 180449, doi:10.1016/j.jallcom.2025.180449.
97. Kubicki, G.; Wiśniewski, J.; Tsipas, S.A.; Kania, A.; Patalas, A.; Jakubowicz, J.; Garbiec, D. Synthesis of ternary and quaternary MAX phases in Ti/Cr/Nb/V-Al-C system by high energy ball milling and pressureless spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds* **2025**, *1024*, 180272, doi:10.1016/j.jallcom.2025.180272.
98. Wang, J.; Zhou, Y.; Liao, T.; Zhang, J.; Lin, Z. A First-Principles Investigation of the Phase Stability of Ti₂AlC With Al Vacancies. *Scripta Materialia* **2008**, *58*, 227-230, doi:10.1016/j.scriptamat.2007.09.048.
99. Ma, C.; Yu, W.; Ma, Y.; Ma, G.; Wang, H. Atomic level out-diffusion and interfacial reactions of MAX phases in contact with metals and air. *Journal of the European Ceramic Society* **2024**, *44*, 1-22, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2023.08.014.
100. Bruera, A.; Puddu, P.; Theimer, S.; Villa-Vidaller, M.; List, A.; Bolelli, G.; Gärtner, F.; Klassen, T.; Lusvarghi, L. Adhesion of cold sprayed soft coatings:

- Effect of substrate roughness and hardness. *Surface and Coatings Technology* **2023**, 466, 129651, doi:10.1016/j.surfcoat.2023.129651.
101. Singh, S.; Raman, R.K.S.; Berndt, C.C.; Singh, H. Influence of Cold Spray Parameters on Bonding Mechanisms: A Review. *Metals* **2021**, 11, 2016, doi:10.3390/met11122016.
 102. Harfouche, M.M.; Alidokht, S.A.; Islas Encalada, A.; Mungala, V.N.V.; Chromik, R.R.; Moreau, C.; Sharifi, N.; Stoyanov, P.; Makowiec, M.E. Scratch Adhesion Testing of Thick HVOF Thermal Sprayed Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology* **2024**, 33, 1158-1166, doi:10.1007/s11666-024-01741-3.
 103. Li, K.M.; Bao, Y.W.; Wan, D.T.; Huo, Y.L.; Wu, J.Y. Evaluating Adhesion of Ceramic Coatings by Scratch Testing. *Key Engineering Materials* **2012**, 512-515, 959-964, doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.512-515.959.
 104. Tian, W.-b.; Wang, P.-l.; Zhang, G.-j.; Kan, Y.-m.; Li, Y.-x. Mechanical Properties of Cr₂AlC Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **2007**, 90, 1663-1666, doi:10.1111/j.1551-2916.2007.01634.x.
 105. Ying, G.; He, X.; Li, M.; Han, W.; Du, S.; He, F. Synthesis and mechanical properties of high-purity Cr₂AlC ceramic. *Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing - MATER SCI ENG A-STRUCT MATER* **2011**, 528, 2635-2640, doi:10.1016/j.msea.2010.12.039.
 106. Wang, X.H.; Zhou, Y.C. Layered Machinable and Electrically Conductive Ti₂AlC and Ti₃AlC₂ Ceramics: a Review. *Journal of Materials Science & Technology* **2010**, 26, 385-416, doi:10.1016/S1005-0302(10)60064-3.
 107. Shamsipoor, A.; Farvizi, M.; Razavi, M.; Keyvani, A. Influences of processing parameters on the microstructure and wear performance of Cr₂AlC MAX phase prepared by spark plasma sintering method. *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, 815, 152345, doi:10.1016/j.jallcom.2019.152345.
 108. Tabares, E.; Kitzmantel, M.; Neubauer, E.; Jimenez-Morales, A.; Tsipas, S.A. Sinterability, Mechanical Properties and Wear Behavior of Ti₃SiC₂ and Cr₂AlC MAX Phases. *Ceramics* **2022**, 5, 55-74, doi:10.3390/ceramics5010006.
 109. Wang, W.; Xu, J.; Ma, K.; Zhang, Y.; Li, Y.; Xue, W.; Duan, D.; Zuo, J.; Zhu, P.; Li, M. Tribological behaviors of Ti₂AlC-20vol%TiB₂ composite sliding against Si₃N₄ at elevated temperatures. *Tribology International* **2025**, 212, 110985, doi:10.1016/j.triboint.2025.110985.
 110. Ma, J.; Li, F.; Cheng, J.; Fu, L.; Qiao, Z.; Liu, W.; Yang, J. Tribological Behavior of Ti₃AlC₂ Against SiC at Ambient and Elevated Temperatures. *Tribology Letters* **2013**, 50, 323-330, doi:10.1007/s11249-013-0126-x.
 111. Yu, W.; Vallet, M.; Levraut, B.; Gauthier-Brunet, V.; Dubois, S. Oxidation mechanisms in bulk Ti₂AlC: Influence of the grain size. *Journal of the European Ceramic Society* **2020**, 40, 1820-1828, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.042.
 112. Tallman, D.J.; Anasori, B.; Barsoum, M.W. A Critical Review of the Oxidation of Ti₂AlC, Ti₃AlC₂ and Cr₂AlC in Air. *Materials Research Letters* **2013**, 1, 115-125, doi:10.1080/21663831.2013.806364.
 113. Hanaor, D.A.H.; Sorrell, C.C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science* **2011**, 46, 855-874, doi:10.1007/s10853-010-5113-0.
 114. Hildebrandt, S.; Berger, L.-M. Sealing of Thermal Spray Coatings for High Temperature Service. **2020**, 13, 28-35.
 115. <https://www.fst.nl/consumables/sealers.html>.

116. Zhang, Z.; Qian, Y.; Xu, J.; Zuo, J.; Li, M. Corrosion behaviors of Cr₂AlC/ α -Al₂O₃ composites in 3.5 wt. % NaCl aqueous solution. *Ceramics International* **2020**, *46*, 11846-11853, doi:10.1016/j.ceramint.2020.01.219.
117. Li, Z.; Zhang, Y.; Wang, K.; Wang, Z.; Ma, G.; Ke, P.; Wang, A. Highly dense passivation enhanced corrosion resistance of Ti₂AlC MAX phase coating in 3.5 wt.% NaCl solution. *Corrosion Science* **2024**, *228*, 111820, doi:10.1016/j.corsci.2024.111820.
118. Zhu, M.; Wang, R.; Chen, C.; Zhang, H.B.; Zhang, G.J. Comparison of corrosion behavior of Ti₃SiC₂ and Ti₃AlC₂ in NaCl solutions with Ti. *Ceramics International* **2017**, *43*, 5708-5714, doi:10.1016/j.ceramint.2017.01.111.