

低温制备 MAX 相薄膜: 成相与性能研究进展 *

黄盛辉 罗扬威 汤皎宁 谷坤明

(深圳大学材料学院 深圳 518060)

摘要: MAX 相薄膜材料是材料研究的热点之一。综述了 MAX 相薄膜的制备技术,介绍了典型的促进 MAX 相薄膜低温成相的方法,分析讨论了低温沉积 MAX 相薄膜的影响因素和生长机理,指出 MAX 相薄膜的制备难点主要是在降低温度和减少杂质相的生成。统计并对比分析了文献中 MAX 相薄膜材料的几项主要使用性能的数据,包括导电性、耐腐蚀性能、硬度和模量,指出 MAX 相薄膜材料的耐腐蚀性能数据还不够充分和系统,甚至存在一定的不一致性,对其耐腐蚀性能的行为和机理需要更多的研究。

关键词: MAX 相薄膜; 低温沉积技术; 导电性; 耐磨蚀性

中图分类号: TG174

Preparation of MAX Phase Films at Low Temperature: Research Progress of Phase Formation and Properties

HUANG Shenghui LUO Yangwei TANG Jiaoning GU Kunming

(College of Material Science and Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: MAX phase thin film materials are one of the hotspots of materials research. The preparation technology of MAX phase film is reviewed, the typical methods to promote MAX phase film formation at low temperature in the literature are introduced, and the influencing factors and growth mechanism of low temperature deposition MAX phase film are analyzed and discussed. It is pointed out that the main difficulties in the preparation of MAX phase film are lower the temperature and reduce the generation of impurity phases. Statistics and comparative analysis of the several main performance data of MAX phase film materials in the literature, including electrical conductivity, corrosion resistance, hardness and modulus, point out that the corrosion resistance data of MAX phase film materials are not sufficient and systematic, even there is a certain inconsistency, and more research is needed on the behavior and mechanism of its corrosion resistance.

Keywords: MAX phase films; low temperature deposition technology; electrical conductivity; corrosion resistance

0 前言

“MAX 相”材料这一概念首先在 2000 年由 BARSOUM 等^[1]提出,其通式为“M_{n+1}AX_n”(其中 n=1,2,⋯),M 代表过渡金属元素,A 代表第三或第四主族元素,X 代表碳元素或氮元素,结构如图 1 所示,由 MX 片层与 A 原子层在 c 轴方向上交替堆垛组成^[2-3]。其中,M-X 之间的化学键主要以较强的共价键和较弱的离子键来结合,M-A 之间的化学键

主要以较弱的共价键和金属键来结合,M-M 之间的化学键主要以金属键来结合,因此它兼具金属与陶瓷的性能,具有良好的导电性、导热性的同时,还具有低密度、高硬度和模量、抗氧化、耐腐蚀等性能,成为“金属与陶瓷间的桥梁”^[4]。MAX 相材料在工业中有着良好的应用前景,可以应用于核裂变堆的结构材料^[5-7]、MXene 基复合电极材料^[8-9]等。

将三维块体材料薄膜化能调制材料的性能、功能及拓展材料的应用领域。人们也对 MAX 相薄膜

* 国家自然科学基金(51978410)和深圳市高等院校稳定支持计划(20200813121150001)资助项目。

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51978410) and University Stability Support Program of Shenzhen (20200813121150001).

20210609 收到初稿,20210915 收到修改稿

材料进行了大量的研究,MAX相薄膜材料作为耐磨耐腐蚀涂层也广泛应用在电器元件、刀具涂层和燃料电池双极板的保护薄膜^[10-12]等领域。目前已经有一些综述文献讨论了MAX相薄膜的制备方法^[13-15]。从应用的角度看,MAX相薄膜的低温沉积工艺更受到人们的关注,但还缺少对MAX相薄膜低温成相特点、各项性能进行评述的文献。因此本文在综述MAX相薄膜的制备方式的同时,特别评述了其低温成相特点及影响因素。另外,本文也从MAX相材料最重要的几种物性(导电性、耐腐蚀性能、力学性能)出发,统计并分析了文献上各类MAX相材料的试验数据,同时对MAX相薄膜的研究方向和热点问题进行了展望。

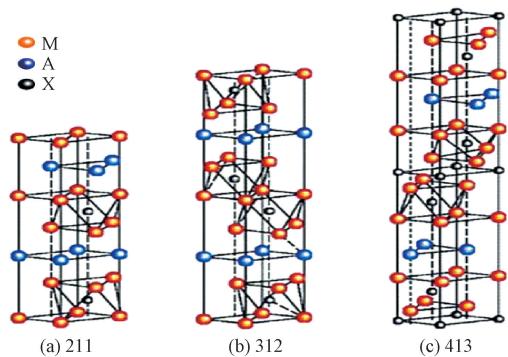


图1 典型的 MAX 相结构图

Fig. 1 Typical MAX phase structure diagram^[10]

1 MAX 相薄膜的制备方法

MAX相薄膜的制备主要分为物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)等,其中物理气相沉积包括溅射沉积、阴极电弧沉积和激光脉冲沉积。常规的溅射沉积包括三元磁控溅射和化合物靶磁控溅射,这是目前制备MAX相薄膜比较稳定可靠的技术,已经成功制备出了多种不同体系的MAX相薄膜,也是工业上运用最多的一种制备方式。非常规溅射包括反应溅射、高能脉冲磁控溅射等,相较于常规溅射,非常规溅射有一定的优点,例如沉积温度更低、沉积效率更高等。但是非常规溅射目前还存在一些关键问题,例如容易生成杂质、薄膜的质量不高等问题,同时制备的MAX相材料体系相对有限,还需要更深入的研究。

1.1 物理气相沉积

1.1.1 常规溅射沉积

三元磁控溅射使用分别对应M、A、X三种元素的元素靶作为靶材,是目前常用的MAX相薄膜制备手段,其优点在于能够通过控制单一靶材的功率

或电流来控制该靶材的沉积速率,从而改变沉积薄膜中的成分比例,尽可能去接近MAX相成相所需的原子比例。SONODA等^[16-17]利用三元直流-射频磁控溅射,在Si和石英基底上沉积Ti-Si-C系MAX相,通过在Ti靶和Si靶上施加固定的直流功率120 W和射频功率50 W,而改变C靶的直流功率(200 W、300 W、400 W)来控制样品中的C含量,结果表明只有当沉积薄膜中Ti:Si:C的原子比例接近于3:1:2时,Ti₃SiC₂ MAX相才能够成相。目前该方法应用于多种MAX相薄膜的生产,包括Ti-Al-C系^[18-19]、Ti-Si-C系^[20-21]、Ti-Ge-C系^[22-23]、Cr-Al-C系^[24]、V-Al-C系^[25]等。

在MAX相薄膜制备工艺中,以化合物作为靶材进行磁控溅射也是一种普遍的方法。化合物靶材通常为MAX相薄膜对应的块体材料,或者是Ti/Al合金靶与外加C源。ABBAS等^[11]利用Ti/Al合金靶(3/1)结合ECR的技术,将C₂H₂作为碳源,在不锈钢基底上制备了Ti₂AlC MAX相。LI等^[26]将不同摩尔比的Ti、Al、C粉末在800 ℃下烧结成混合靶,在Al₂O₃基底上制备了Ti-Al-C系MAX相薄膜,研究了薄膜与靶材之间原子比例的关系。

目前的研究表明,化合物靶制备MAX相薄膜最大的问题在于沉积薄膜的化学成分(质量分数)与靶材有较大的出入,目前主流的说法包括靶材中不同元素的粒子具有不同的能量、角分布以及不同的附着系数导致各元素溅射速率不同^[27-28]。同时,由于MAX相薄膜沉积必须在较高温度下(>700 ℃)进行,而薄膜沉积过程中会出现由于温度过高导致的部分元素的蒸发,包括在Ti-Al-C系MAX相薄膜中Al元素的蒸发^[12,29]和Ti-Si-C系MAX相薄膜中Si元素的蒸发^[30-31],这些都可能导致薄膜中的化学成分与靶材的化学成分有较大的偏差。LI等^[26]研究发现,其制备的元素靶在室温下沉积时并不会造成薄膜与靶材之间的化学成分偏差,而在高温下沉积时则会造成严重的化学成分偏差,这点目前还没有得到大量文献的应证,但是也值得关注。

1.1.2 非常规溅射沉积

反应溅射制备MAX相薄膜最早是由JOELSSON等^[32]在MgO基底上制备Ti₂AlN薄膜证实,在其后,反应溅射多用来制备X为N元素的MAX相薄膜^[33-34]。在最新的研究中,SU等^[35]在较低温度下(480 ℃)利用反应射频溅射在MgO和Al₂O₃基底上成功制备了Cr₂AlC薄膜,随着反应溅射温度的提高,容易在薄膜中形成AlCr₂杂质,从而

影响 Cr_2AlC 成相。相对于其他溅射方式,反应溅射的优势在于它能够在更低的基底温度下对 MAX 相薄膜进行沉积,但是由于溅射靶与反应气体之间容易形成化合物,从而影响溅射薄膜的质量,因此对于该技术制备 MAX 相薄膜的参数控制还需要进一步的研究。

高能脉冲磁控溅射 (High-power impulse magnetron sputtering, HiPIMS) 是近年来物理气相沉积方法中一项重要的技术突破,是利用较高的脉冲峰值功率和较低的脉冲占空比来使得金属产生离化率的一种磁控溅射技术。ALAMI 等^[36]利用 HiPIMS 技术,用 Ti_3SiC_2 混合靶成功制备了 Ti-Si-C 薄膜;FIELD 等^[37]分别采用直流磁控溅射和 HiPIMS 技术在 Al_2O_3 上沉积了 Cr_2AlC MAX 相,研究了两种技术对制备 MAX 相的差异;OUGIER 等^[38]利用 HiPIMS 技术,在室温下使用 Cr_2AlC 靶在 Zr 基底上沉积了非晶态 Cr-Al-C 薄膜,在 550 ℃下退火 4 h 后形成了 Cr_2AlC MAX 相。此外, V_2AlC ^[39]、 Ti_2AlN ^[40] 等 MAX 相也被证实能够利用 HiPIMS 技术来沉积。由于不同材料的电离度差异较大,不同的工艺参数例如工作压力、基材倾斜度、靶基距、占空比等对于薄膜成相也有一定的影响,所以目前来说 HiPIMS 技术还需要进一步探索完善。

1.1.3 阴极电弧沉积

阴极电弧沉积技术是利用弧光放电在阴极靶表面产生等离子体,利用等离子体进行镀膜的技术,该技术能产生高度电离的等离子体,使得等离子体具有很高的能量,从而能够降低沉积温度。同时,阴极电弧沉积技术还有沉积速率高、薄膜成分均匀等优点^[41-42]。ROSEN 等^[43]在 900 ℃下利用阴极电弧沉积技术制备了 Ti_2AlC 外延薄膜,证实了阴极电弧沉积技术适用于 MAX 相薄膜的制备。MOCKUTE 等^[44]利用该技术在 600 ℃下制备了 $(\text{Cr}, \text{Mn})_2\text{AlC}$ MAX 相,发现阴极电弧沉积中的高能等离子通道可以提高 Mn 在 Cr_2AlC 中的溶解度,同时相对于直流磁控溅射,降低了沉积温度。WANG 等^[45]利用阴极电弧沉积/溅射复合技术,将 Ti 靶作为阴极电弧沉积源,Al 靶作为磁控溅射源,利用 N_2 和 Ar 作为工作气体,成功地制备了致密、高稳定性的 Ti_2AlN 涂层。

1.1.4 激光脉冲沉积

脉冲激光沉积 (Pulsed laser deposition, PLD) 作为一项受到广泛关注的薄膜制备技术,因其方法简单、稳定可靠等优点广泛应用于多种薄膜材料的沉

积。PHANI 等^[46]使用 PLD 技术在 Si(111) 和 440C 不锈钢基片上沉积了 Ti-Si-C 薄膜,随后对薄膜的表征中发现这些薄膜主要以非晶态的形式存在,且结晶度,但都没有观察到薄膜中存在 MAX 相。LANGE 等^[47-48]使用 PLD 技术在 300~900 K 的温度范围内制备 Ti-Si-C MAX 相,随着温度的逐渐增加也并未发现 MAX 相形成,同时他们还观察到由于二次溅射效应的影响,薄膜中的 Si 含量随着激光束能量密度的增加而降低。随后 LANGE 等也尝试利用 PLD 技术沉积了 Cr_2AlC MAX 相,也都未取得成功。HU 等^[49]虽然称他们在 100~300 ℃的温度范围内利用 PLD 技术成功制备了 Ti_3SiC_2 薄膜,但从他们给出的数据来看这一说法还有待推敲,EKLUND 等^[50]指出其可能是 Si 固溶在 TiC 晶格中 C 位置的一种 TiC 相,而非 Ti_3SiC_2 MAX 相。值得一提的是,BISWAS 等^[51]利用 PLD 技术制备成功制备出了超薄 Ti_3AlC_2 薄膜 (2~80 nm),薄膜在室温下具有高导电性,同时显示出较低的电阻温度系数和较高的光学透明度。目前来说 PLD 技术成功制备 MAX 相的研究还比较少,对于 PLD 技术的探索还在继续,未来随着工艺参数的进一步完善,PLD 技术有可能在 MAX 相薄膜的制备中发挥重要的作用。

1.2 化学气相沉积

自 1972 年 NICKL 等^[52]利用 CVD 方法制备 MAX 相薄膜以来,该方法作为一种能够实现低成本、工业化的方法在 MAX 相薄膜的制备领域受到了广泛的关注。其后,众多研究者采用 CVD 方法成功制备 MAX 相薄膜^[53-55]。JACQUES 和 FAKIH 等^[56-58]采用反应化学气相沉积 (RCVD) 的方法,即 $\text{H}_2/\text{TiCl}_4(\text{SiCl}_4)$ 气相与 SiC(TiC) 固相基底发生化学反应来制备 Ti_3SiC_2 MAX 相薄膜。JACQUES 等^[59]还对比了传统的 RCVD 和脉冲反应化学气相沉积 (P-RCVD) 对于制备 Ti_3SiC_2 薄膜的差异,发现施加脉冲促进了固-气反应,使得气相与基底接触后形成了细小的 Ti_3SiC_2 晶核。目前 CVD 技术制备 MAX 相薄膜的难点在于其对制备温度要求较高 (>1 000 ℃),且制备的薄膜难以获得纯相,当前多数研究是针对 Ti-Si-C 系 MAX 相薄膜进行的,在其他体系的 MAX 相薄膜制备中仍然缺乏研究。

2 MAX 相薄膜的成相影响因素

笔者认为,影响 MAX 相薄膜成相的因素主要有两个,即薄膜制备过程中的成分变化和制备温度

(或者后退火温度)。其中成分变化又受温度影响,在 MAX 相薄膜制备中容易发生元素富集或蒸发。总的来说,MAX 相薄膜的制备需要在多方面因素的共同作用,在目前的研究中,MAX 相薄膜制备的主要限制因素在于薄膜的成相温度有较高的要求,如何降低 MAX 相薄膜制备的温度(或后退火温度)成了目前研究的重点问题。

2.1 成分对 MAX 相薄膜成相的影响

对于任何一种多元薄膜材料而言,成分都是成相最主要的影响因素之一。MAX 相薄膜的成相首先要求制备过程中 M、A、X 三种成分的原子比要接近所制备的体系(例如 211 或 312 体系)。在此基础上,HOGBERG 等^[22,60]提出了一种高温下 MAX 相薄膜成相的模型。以 Ti_3SiC_2 材料为例,HOGBERG 等认为,当成分接近所需比例时, Ti_3SiC_2 并不是从一开始就直接成相,而是有一个孕育时间,一开始先

形成一层连续生长的 TiC 层,等到 Si 原子在 TiC 层中达到一定的临界浓度后才开始形成 Ti_3SiC_2 。作者通过控制 Si 通量的开始与中断证实了这一模型,如图 2 所示。在沉积了过渡层的样品中,作者在厚度为 100 nm 左右时打开了 Si 通量,而 TiC 过渡层依旧往外生长了大概 20 nm,然后才开始形成 Ti_3SiC_2 相;在图 2b 中,这一效果更为显著,即使没有刻意去沉积一层过渡层,在 Ti_3SiC_2 成相之前还是观察到一层 TiC 层,印证了作者之前的猜想。CHEN 等^[61]将 Ti-Si-C 薄膜分别在 800~1 250 ℃ 温度下进行热处理,结果表明在 1 100 ℃ 以上的温度 Ti_3SiC_2 开始成相,作者认为可能是在该温度充分的热激活,有助于 Si 原子克服扩散障碍并迁移到持续生长的 TiC 表面,当 Si 达到临界浓度时, Ti_3SiC_2 开始在 TiC 的表面台阶成核,这一现象与 HOGBERG 模型一致。

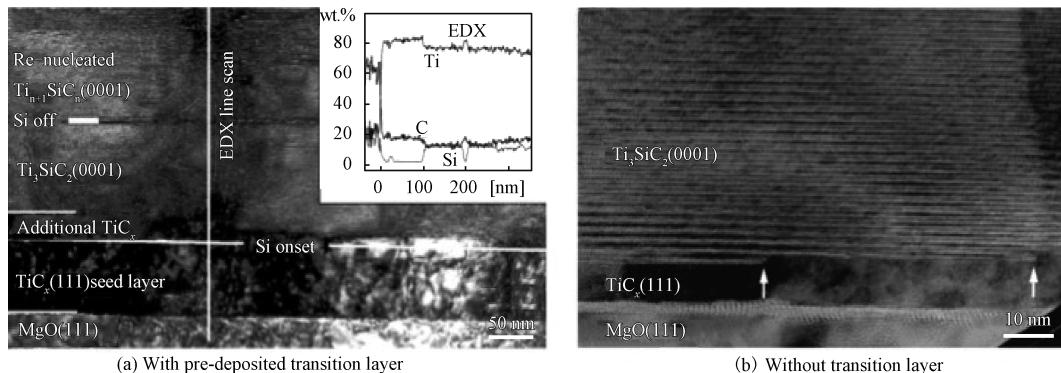


图 2 900 ℃ 下制备 Ti-Si-C 薄膜的 TEM 图谱^[60]

Fig. 2 TEM patterns of Ti-Si-C films prepared at 900 °C^[60]

陆境莲等^[10]研究了不同 C : Ti 比例对薄膜形貌及成分的影响,发现不同比例的薄膜样品中,C 原子以不同的结构形式存在,随着 C : Ti 比例的不断增加,薄膜中生成大量 TiC,反而抑制了 MAX 相的形成。SONODA 等^[16-17]通过控制 C 靶的功率制备了不同含 C 量的 Ti-Si-C 薄膜来研究 C 含量对 MAX 相薄膜的影响,他们认为 Ti_3SiC_2 薄膜的成相主要取决于 C 含量。但实际上 MAX 相形成是一个相当复杂的过程,与三种元素之间的比例密不可分,例如 LI 等^[26]通过合成不同比例的混合靶进行溅射沉积,MAHMOUDI 等^[62]研究不同比例下的 Ti/Al 合金靶及不同的比例的 C_2H_2/Ar 工作气氛对 MAX 相形成的影响,最后结果都显示不同比例下的薄膜退火后有不同的相组成。大量的研究表明,MAX 相形成过程中与各元素的比例有关,即要求薄膜上的元素比例尽可能贴近 MAX 相“211”或“312”中的元素比

例,同时也要严格控制制备和退火温度,防止 A 元素由于温度过高而蒸发,从而导致薄膜中的化学成分发生偏离。

2.2 温度对 MAX 相薄膜成相的影响

在实际制备 MAX 相薄膜过程中,所有制备方法离不开温度的影响。从 MAX 相薄膜实际应用的角度出发,降低 MAX 相薄膜的成相温度一直是研究人员讨论的热点话题,降低成相温度意味着 MAX 相薄膜可以针对更多的基材,拥有更广的应用前景。而随着制备温度或者退火温度的不断升高,有文献表明薄膜中的 A 元素会向表面扩散,在表面上富集并且逐渐蒸发^[61]。EMMERLICH 等^[30-31]研究了 Ti_3SiC_2 薄膜在真空退火中的稳定性,发现 Ti_3SiC_2 在 1 100~1 200 ℃ 下开始分解,Si 通过区域边界沿基面扩散到自由表面,随后蒸发。同时 Si 向外扩散会被有氧环境加速,通过反应形成气态 SiO。因此,

作者认为,化学环境对 Ti_3SiC_2 的分解也很重要,A 元素的活性是 Ti_3SiC_2 和其他 MAX 相分解的主要因素。另外在多种 MAX 相体系中出现了由于温度升高而导致 A 元素扩散的现象,包括 Ti-Al-C^[63-66]、Ti-Al-N^[67] 等。同时也有研究表明^[68],A 元素的蒸气压越低,MAX 相分解为 MX 就能在更低的温度下进行,例如 Ti_2AlC 和 Ti_2SiC 相比, Ti_2AlC 会更容易分解。

前文介绍的制备方法中又可以分为两大类,即在高温下直接沉积 MAX 相与低温沉积非晶态薄膜+后续热处理。高温沉积 MAX 相薄膜是指使用较高的沉积温度,使得 M-A-X 三种元素在沉积过程中直接形成 MAX 相,这种方法的好处在于能够缓解结晶过程中的应力积聚和晶界偏析等因素,可以形成均匀致密的涂层。由于高温沉积 MAX 相薄膜对设备要求较高,低温沉积非晶态薄膜+后续热处理也被广泛应用在 MAX 相薄膜制备中。这种方法的好处在于,低温沉积能够减少沉积过程中 A 元素的蒸发^[26]。无论是采用哪种制备方式,降低制备温度(或后退火温度)都是 MAX 相薄膜制备的热点问题。

HOGBERG 等^[22,60] 利用三元直流磁控溅射技术研究了从室温到 900 ℃下 $Ti-Si-C$ 薄膜的成相特点,发现在 700 ℃以下时没有办法形成 $Ti-Si-C$ MAX 相,这可能是因为 700 ℃以下时没有足够的热激活使得 Si 原子在 $Ti-Si-C$ 晶格中找到适合自己的位置。SU 等^[29] 使用反应射频磁控溅射在 MgO (100) 基底上制备了纯相 Ti_2AlC 薄膜,在 600~710 ℃的沉积温度下,作者发现随着温度的升高,晶粒逐渐增大,而且 Ti_2AlC 晶粒在基底平面以一个不确定的方向倾斜生长,BECKERS 等^[69] 根据动力学效应解释了这种倾斜生长,认为在较低的基底温度下,这样的生长方式有利于入射到表面的原子更好地适应表面环境。ABBAS 等^[11] 通过 ECR 结合磁控溅射的方法在 750 ℃下成功制备了 Ti_2AlC MAX 相。为了进一步降低 MAX 相材料的成相温度,有文献表明延长退火时间可以显著降低 MAX 相成相所需要的温度,OUGIER 等^[38] 利用 HiPIMS 在室温下沉积非晶态的 Cr-Al-C 薄膜后,研究了退火温度对薄膜成相的影响,通过对比不同的退火温度和退火时间,发现延长退火时间可以降低 MAX 相的合成温度。WANG 等^[63] 在 Zr 合金基底上制备了非晶态 $Ti-Al-C$ 薄膜,通过低温(550 ℃)长时间(100 h)退火的方式形成了高纯度的 Ti_2AlC 薄膜。为了进一步降低

制备 MAX 相薄膜的温度,也可以引入其他类型的能量来部分替代温度的作用,使得 M-A-X 元素达到成相所需的激活能,例如 HiPIMS、反应溅射、提高衬底偏压辅助磁控溅射等,目前相关的研究还在进行中,对这方面的内容还需要更深入的研究对比。

3 MAX 相薄膜的物化性能

MAX 相材料特殊的层状结构和键合组成,使得这种材料兼具金属与陶瓷的性能,表现出高硬度、耐腐蚀、高熔点等特性,也正是因为这些特性使得 MAX 相材料受到人们的广泛关注,本节内容对 MAX 相薄膜的几种最重要的性能——导电性、耐腐蚀性和力学性能——进行总结综述,同时对于薄膜与块体材料之间的性能也进行了一定程度的对比。

3.1 导电性

MAX 相材料的导电性一直备受关注,在之前的理论计算和实际测量研究中,MAX 相材料都展现出与金属材料接近的导电性,这归因于 MAX 相材料中特殊的键合结构,使得其具有类似金属的特征。表 1 为几种不同的 MAX 相材料块体与薄膜的电阻率和力学性能。从表中数据的横向和纵向对比可以看出,总体而言,文献报导的 MAX 相材料电阻率约在 $10^{-5} \Omega \cdot cm$ 量级,不如导电性良好的金属(如铜、银),但与一些金属材料(如 Ti)相当,比石墨的电阻率低一个数量级。MAX 相薄膜材料的电阻率和硬度要比块体材料的略高,而薄膜材料的模量比块体材料的略低。此外,不同文献对块体材料的电阻率测量数据大致接近,但薄膜材料的电阻率数值呈现出一定的分散性,这主要是因为薄膜材料容易受到测量方式、制备条件、组成成分等的影响,从而造成数值的差异。主要的影响因素有:

(1) 测量温度。HETTINGER 等^[70] 采用四探针的方式研究 Ti_2AlC 、 Cr_2AlC 、 Nb_2AlC 和 V_2AlC 四种 MAX 相材料的电阻率随温度变化的关系,发现电阻率与温度的关系非常密切,随着温度的下降呈线性下降趋势。在薄膜中,WILHELMSSON 等^[18] 也有类似的研究发现。

(2) 制备方法。由于制备方法的不同,MAX 相薄膜成相所需的温度、相结构也有差异。FIELD 等^[37] 采用直流磁控溅射(DCMS)和脉冲磁控溅射(HiPIMS)分别制备了 Cr_2AlC 薄膜,测量了薄膜的电阻率,结果发现采用 HiPIMS 制备的薄膜电阻率要比 DCMS 制备的薄膜更低。由于制备方法的不同对所制备的 MAX 相薄膜材料性能的影响还在继续研究中。

(3) 杂质相。薄膜的相组成对于薄膜导电性有较大影响。与块体不同,MAX 相薄膜电阻率之所以出现较大的差异,很大一部原因是 MAX 相薄膜很难达到纯 MAX 相,薄膜在制备过程中不可避免地

会掺杂一些中间相。以 Ti_3SiC_2 为例,纯 Ti_3SiC_2 薄膜的电阻率约为 $25 \mu\Omega \cdot cm^{[60]}$,非常接近块体 Ti_3SiC_2 材料,但是由于薄膜沉积过程中还有 TiC 等杂质相,使得其电阻率明显上升^[10,16-17]。

表 1 MAX 相材料块体与薄膜的电阻率和力学性能统计

Table 1 Statistics of resistivity and mechanical properties of Max phase materials

Type	Resistivity of bulk Samples $\rho / (\mu\Omega \cdot cm)$	Resistivity of films samples $\rho / (\mu\Omega \cdot cm)$	Modulus of bulk samples E / GPa	Modulus of films samples E / GPa	Hardness of bulk samples HV / GPa	Hardness of films samples HV / GPa
Ti_2AlC	$37^{[18^*,72]}$		$277^{[70]}$	$\sim 240^{[19]}$	$4.5^{[72]}$	$15^{[19]}$
	$22.6^{[73]}$	$44^{[18]^*}$	$275^{[75,76]}$	$270.3^{[79]}$	$2.8^{[73]}$	$17.2^{[79]}$
	$36^{[74]}$		$305.8^{[77]}$	$\sim 152^{[80]}$	$\sim 4.3^{[79]}$	$\sim 4.8^{[80]}$
Ti_3AlC_2	$28.74^{[81]}$		$309^{[75]}$	$\sim 190^{[10]}$		$\sim 12^{[10]}$
	$39^{[18]^*}$	$12.55^{[10]}$	$302^{[78]}$	$260^{[18]}$	$2.5^{[81]}$	$20^{[18]}$
	$38.8^{[82]}$	$51^{[18]^*}$	$297^{[83]}$	$\sim 240^{[19]}$	$3.4^{[83]}$	$14^{[19]}$
	$34.4^{[82]}$					
Ti_2SiC	-	-	$296.6^{[84]}$ $309^{[85]}$	-	-	-
Ti_3SiC_2	$22^{[1]}$	$259^{[10]}$	$333^{[1]}$			$\sim 1.2^{[16]}$
	$22.7^{[74]}$	$230^{[16]}$	$375^{[87]}$	$343^{[60]}$	$\sim 25^{[90]}$	$0.4^{[17]}$
	$21^{[86]}$	$80^{[17]}$	$339^{[88]}$	$320^{[89]}$	$4^{[91]}$	$4^{[91,92]}$
	$25^{[60]}$					$15^{[60]}$
Ti_3GeC_2	$22^{[94]}$	$\sim 50^{[23]}$	$340^{[95]}$	$\sim 300^{[23]}$	$5.0^{[94]}$	$\sim 19^{[23]}$
V_2GeC	-	$21^{[96]}$	$252.6^{[97]}$			
			$278^{[98]}$	$\sim 189^{[96]}$	-	$\sim 6.7^{[96]}$
			$254.1^{[99]}$			
V_2AlC	$25^{[89]}$	-	$277^{[70]}$	$\sim 280^{[71]}$	$1.9-2.9^{[100]}$	$14.5^{[71]}$
			$308^{[77]}$	$\sim 200^{[101]}$	$4^{[102]}$	$\sim 11.5^{[101]}$
			$283^{[100]}$			$\sim 16^{[103]}$
Cr_2AlC	$\sim 70^{[104]}$		$245^{[70]}$	$\sim 200^{[108]}$	$3.5^{[105]}$	$\sim 13^{[111]}$
	$71^{[74]}$	$50^{[37]}$	$358^{[76]}$	$\sim 174^{[106]}$	$\sim 5.5^{[110]}$	$\sim 10^{[108]}$
	$72^{[70]}$	$\sim 184^{[106]}$	$278^{[105]}$	$\sim 290^{[109]}$	$5.2^{[107]}$	$\sim 4.2^{[106]}$
	$\sim 71.4^{[105]}$		$288^{[107]}$			$\sim 14^{[109]}$
Ti_2AlN	$25^{[72]}$		$303^{[77]}$			
	$31.2^{[94]}$	$39^{[22]}$	$288^{[112]}$	$178-236^{[40]}$	$4^{[72]}$	$13-22^{[40]}$
			$286^{[113]}$			
Nb_2AlC			$278^{[100,115]}$			
	$29^{[74]}$	$\sim 90^{[114]}$	$286^{[70]}$	$\sim 274^{[117]}$	$6.1^{[115]}$	
			$299^{[77]}$		$4.5^{[116]}$	$\sim 11^{[117]}$
			$294^{[116]}$			

注: * 900 °C 下测量

以 Ti_3SiC_2 为例,陆境莲等^[10]由磁控溅射结合热处理的方式,制备了几组不同热处理温度的 Ti-Si-C 薄膜,其 XRD 结果如图 3 所示。从图中可看出 800 °C 热处理的 Ti-Si-C 薄膜只有 TiC 衍射峰,而 1 000 °C 的薄膜有明显 Ti_3SiC_2 和 TiC 的衍射峰,同时测量了几组薄膜的电阻值,其数据如图 4 所示,可以

看出 800 °C 热处理的薄膜电阻率为 $1.46 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$,而 1 000 °C 热处理的薄膜电阻率为 $2.59 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$,薄膜的电阻率降低了两个数量级。SONODA 等^[16-17]通过控制直流磁控溅射的功率制备了三种不同功率(200 W、300 W 和 400 W)的 Ti-Si-C 薄膜,其中 200 W 的样品 Ti_3SiC_2 MAX 相衍射峰比较多,300 W

和 400 W 的薄膜中 TiC 等杂质相衍射峰较多,且通过测量薄膜电阻率发现,200 W 样品的电阻率最低。从上述论文可以看出, Ti_3SiC_2 MAX 相的导电性与薄膜的相组成有很大的关系。同时,由于 MAX 相薄膜的成相特点,制备或热处理过程中的温度对 MAX 相成相的影响非常大,控制制备温度,尽量减少杂相生成,也是提高 MAX 相薄膜导电性的重要方法。

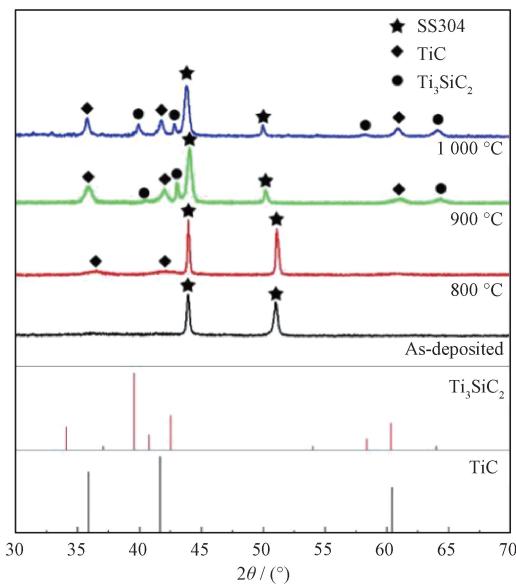


图 3 Ti-Si-C 薄膜经过不同热处理温度后的 XRD 衍射图^[10]

Fig. 3 XRD diffraction patterns of Ti-Si-C films after different heat treatment temperatures^[10]

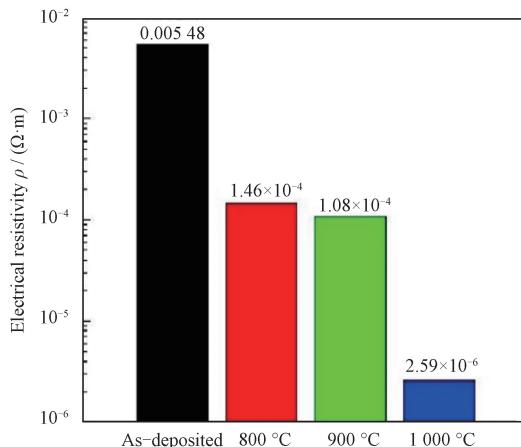


图 4 Ti-Si-C 薄膜经过不同热处理温度后的电阻值^[10]

Fig. 4 Resistance of Ti-Si-C films after different heat treatment temperatures^[10]

3.2 耐腐蚀性

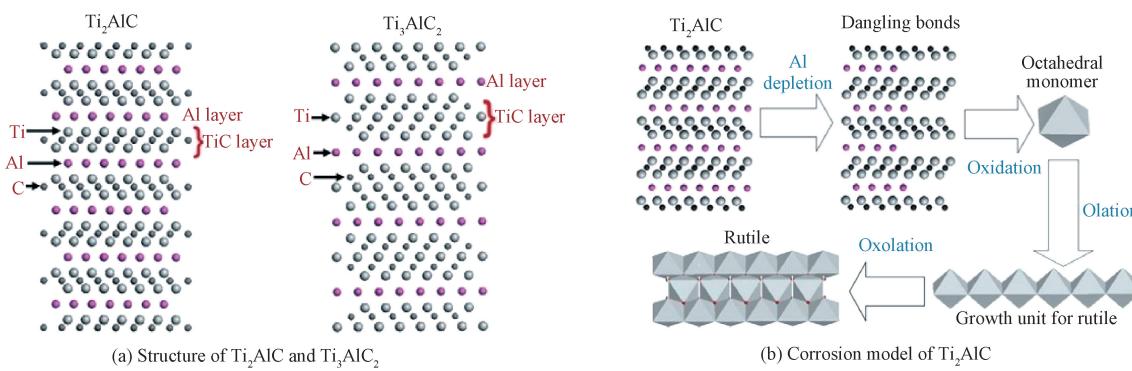
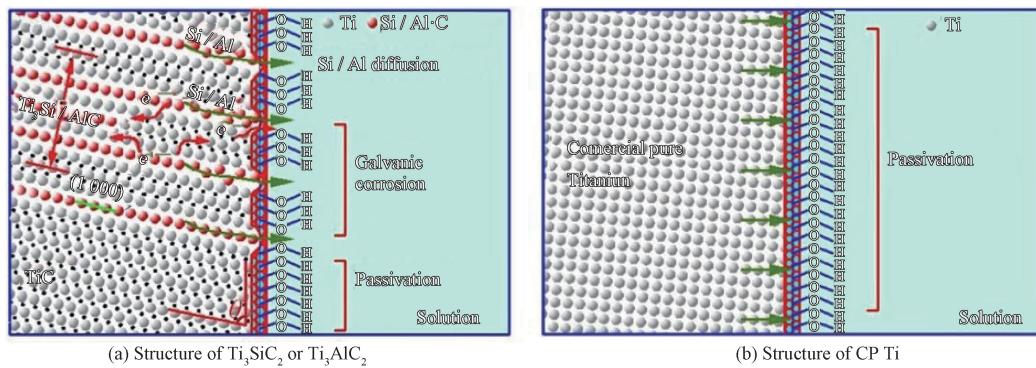
除了导电性之外,MAX 相材料独特的键结构,使得人们对该材料在耐腐蚀材料领域的应用也有很好的期待。从腐蚀的本质来看,腐蚀过程即将原子从一个完整晶格结构中抽离出来,其难易程度主要取决于以下两个因素:①热力学驱动力(外在因

素);②原子成键强弱(内在因素)。由于 MAX 相含有较强的 M-X 共价键相互作用,其耐腐蚀性能可能比一般金属材料更高。然而,相对于文献上一致认可的 MAX 相材料的良好导电性,MAX 相薄膜材料的耐腐蚀性能却存在一定的不一致的结论。

JOVIC 等^[71]研究了十余种 MAX 相分别在 1 M NaOH、1 M HCl、1 M H_2SO_4 中的腐蚀反应,包括 Ti_2AlC 、(Ti, Nb)₂AlC、 V_2AlC 、 V_2GeC 、 Cr_2AlC 、 Ti_2AlN 、 Ti_4AlN_3 、 Ti_3SiC_2 等。通过研究发现, Ti_2AlC 在 1 M NaOH 和 1 M H_2SO_4 溶液中均发生钝化,而在 1 M HCl 中迅速溶解。JOVIC 等认为,影响 MAX 相稳定性的关键因素在于 M 元素,而不是 A 元素,例如 M 元素为 V 的 MAX 相在以上三种溶液中都容易溶解,而 M 元素为 Ti 的 MAX 相在这些溶液中都更加稳定。然而,M 元素相同时,也会由于 A 元素的不同而产生大的差异,例如 Ti_2AlC 在 HCl 中会迅速溶解,而 Ti_2SiC 在 HCl 中要更加稳定一些。

XIE 等^[118]研究了 MAX 相在热浓 HCl 中的腐蚀现象,认为腐蚀主要由 A 元素与 HCl 的反应性决定,A 元素为 Al 时的 MAX 相腐蚀严重,而 A 元素为 Si 的 MAX 相耐酸腐蚀性良好。此外,耐 HCl 腐蚀性还与 MX 层有关,MX 层越厚,材料的耐腐蚀性越好。同时 XIE 等提出了一种 MAX 相材料腐蚀模型,如图 5 所示,以 Ti_3AlC_2 和 Ti_2AlC 为例,认为 Al 元素在与 HCl 发生反应后会在表面留下悬空的 Ti 原子,而悬空的 Ti 原子是不稳定的,容易被氧化成 TiO_2 。此外,LI 等^[119]和 TRAVAGLINI 等^[120]分别对 Ti_3AlC_2 和 Ti_3SiC_2 在酸碱溶液中的腐蚀进行了研究,其结论也与上述结论类似。

李凌等^[121]研究了 Ti_3AlC_2 、 Ti_3SiC_2 MAX 相在熔融 LiF-NaF-KF 盐中的腐蚀行为,发现 Ti_3AlC_2 中 Al 元素几乎全部溶解,而 Ti_3SiC_2 中 Si 元素只在表层发生溶解。FU 等^[122]研究了 Ti_2AlC MAX 相薄膜在 3.5% NaCl 水溶液中的腐蚀行为,他们认为,由于 MAX 相的特殊原子排列,Al-C 键相对较弱,高活性的 Al 原子可以形成高密度的氧化铝层,在化学侵蚀过程中能够形成 Al_2O_3 ,使表面钝化,并防止进一步的腐蚀行为。ZHU 等^[123]对比了商业纯 Ti(CP Ti)与 Ti_3AlC_2 、 Ti_3SiC_2 MAX 相在 3.5% NaCl 水溶液中的腐蚀行为,发现 MAX 相表面的腐蚀产物富含 Al(Si)元素,ZHU 等认为 Al 或 Si 原子扩散到阻挡层中,并与氧空位结合,导致钝化膜的产生,而 Si/Al 的不均匀扩散降低了钝化膜的形成效率,膜中的基质元素和原子扩散穿过阻挡层,导致钝化膜溶解,如图 6 所示。

图 5 Ti_2AlC 和 Ti_3AlC_2 结构图与腐蚀模型^[118]Fig. 5 Structure diagram and corrosion model of Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 ^[118]图 6 Ti_3SiC_2 或 Ti_3AlC_2 和 CP Ti 在 3.5% NaCl 溶液中钝化的示意图^[123]Fig. 6 Schematic diagram of Ti_3SiC_2 or Ti_3AlC_2 and CP Ti passivation in 3.5% NaCl solution^[123]

笔者总结了几种 MAX 相在不同溶液中的腐蚀电流密度和自腐蚀电位,如表 2 所示。从表 2 中的数据可以看出,这几种 MAX 相材料都有较可观的耐腐蚀性能,例如在 3.5% NaCl 溶液中, Ti_2AlC 的自腐蚀电流密度达到了 $5.82 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,而相同溶液中几种不锈钢的自腐蚀电流密度在 $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ^[124-125],因此可以看出 MAX 相材料具有不错的耐腐蚀性能。

在与 MAX 相腐蚀相关的文献中,部分观点认为 M 元素与腐蚀行为有较大关联,但是大部分作者认为 MAX 材料的腐蚀行为主与 A 元素有关。由于 A 层与 MX 层之间的结合较弱,A 层容易扩散到溶液中与其发生反应,主要表现为腐蚀过后表面上 A 元素的富集以及腐蚀过后 MAX 相材料中产生大量的 MX_n 结构。目前人们对 MAX 相材料腐蚀机理的研究还不够深入,对于一些 MAX 相材料耐腐蚀的数据也比较缺乏,以现有的数据很难对其进行比较分析。武汉理工大学王萍等^[126]通过热压的方法制备了若干种 MAX 相材料,对其在不同溶液中的耐腐蚀性进行了对比研究:在 1 mol NaCl 溶液中, Ti_2AlC 和 Ti_2AlN 极化曲线比较接近,腐蚀电势 E_{corr} 约为 -0.699 V 和 -0.697 V,

表 2 几种 MAX 相材料在不同溶液中的腐蚀电流密度和自腐蚀电位

Table 2 I_{corr} and E_{corr} of several Max phase materials in different solutions

Solutions	Type	$I_{\text{corr}} / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	References
1 M H_2SO_4	Ti_2AlC	2.49×10^{-5}	-0.635	[126]
	Ti_3AlC_2	2.52×10^{-5}	-0.699	[126]
	Ti_3SiC_2	2.16×10^{-6}	-0.376	[119]
	Ti_2AlN	1.68×10^{-5}	-0.699	[126]
	Cr_2AlC	2.63×10^{-4}	-0.551	[126]
1 M NaOH	-			
	Ti_2AlC	1.3×10^{-3}	-0.699	[126]
	Ti_3AlC_2	-	-0.699	[126]
	Ti_3SiC_2	4.96×10^{-6}	-0.459	[119]
	Ti_2AlN	-	-0.699	[126]
1 M HCl	Ti_2AlC	2.7×10^{-4}	-0.697	[126]
	Ti_3AlC_2	-	-0.7	[71]
	Ti_3SiC_2	4.18×10^{-5}	-0.699	[126]
	Ti_2AlN	1.18×10^{-4}	-0.699	[126]
	Cr_2AlC	-	-0.4	[71]
3.5% NaCl	Ti_2AlC	5.82×10^{-8}	-0.301	[122]
	Ti_3SiC_2	$(7.389 \pm 2.6) \times 10^{-7}$	0.02	[127]
		$(3.86 \pm 0.02) \times 10^{-7}$	-0.015 ± 0.02	[128]

且都有钝化现象,自腐蚀电流 I_{corr} 约为 $13 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $1.55 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$;而在 1 mol H₂SO₄ 溶液中,Ti₂AlC 和 Ti₂AlN 腐蚀电势 E_{corr} 约为 -0.63 V 和 -0.55 V,自腐蚀电流 I_{corr} 约为 $2.49 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $26.30 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$;在 1 mol HCl 溶液中,Ti₂AlC 和 Ti₂AlN 腐蚀电势 E_{corr} 相近,约为 -0.699 V,自腐蚀电流 I_{corr} 约为 $4.18 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $27.00 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

3.3 力学性能

TANG 等^[79]测量了块体 Ti₂AlC 材料和不同热处

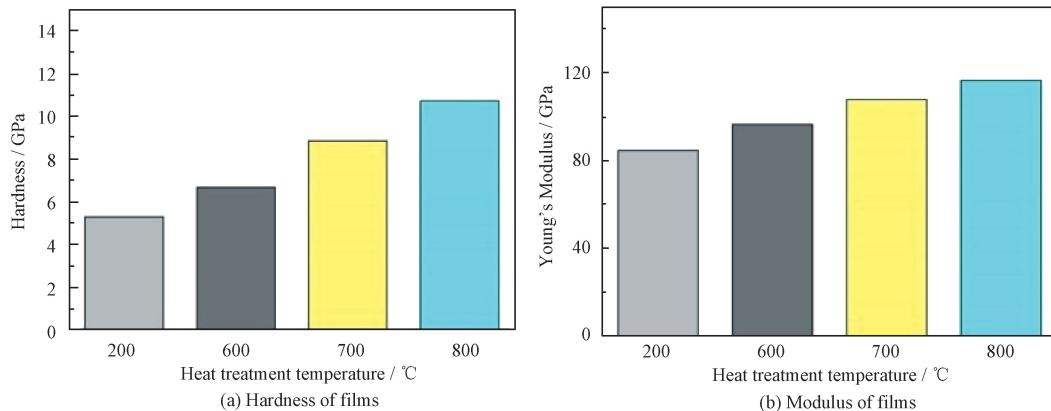


图 7 不同热处理温度下 Ti-Al-C 薄膜材料的硬度和模量

Fig. 7 Hardness and modulus of Ti-Al-C thin films at different heat treatment temperature

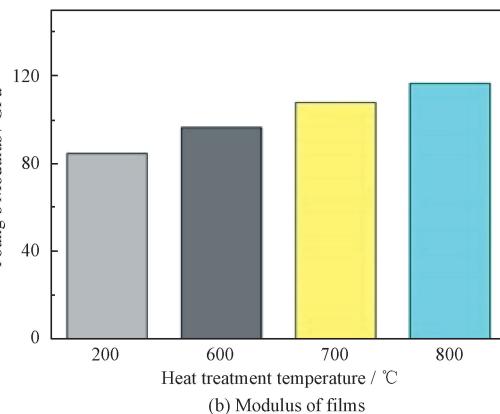
表 1 中还总结了这几种 MAX 相材料块体与薄膜的硬度和弹性模量,从表中可以看出薄膜材料的模量要比块体材料低,而硬度普遍比块体材料更高,其原因主要是薄膜中的相组成和成分差异。以 Ti₃SiC₂ 为例,在薄膜中 C 含量越多,薄膜中 TiC 相和石墨微晶越多,薄膜的硬度值越大^[10,16-17],反之,薄膜中 Ti₃SiC₂ 相含量增加,薄膜硬度也会相应减小^[62]。

4 结论与展望

MAX 相薄膜材料兼具金属与陶瓷的性能,具有良好的导电性、导热性的同时,还具有低密度、高模量、抗氧化、耐腐蚀等性能,也正是由于这些性能,MAX 相薄膜被广泛研究应用于工业领域,包括航天航空、核能核电等相关领域。目前,MAX 相薄膜还有很多问题需要改进:

降低 MAX 相薄膜制备或退火过程所需的温度。在商业和工业领域的应用中,降低 MAX 相薄膜的制备温度意味着能够适应更多的基底材料,同时也能大幅降低 MAX 相薄膜制备的成本。在现有研究中,在制备过程中施加偏压和高频率脉冲,延长退火时间等手段都能够降低薄膜的制备

理温度下 Ti-Al-C 薄膜的模量和硬度,测量得到块体 Ti₂AlC 材料的硬度和模量分别为 $4.3 \pm 1.1 \text{ GPa}$ 和 $158.7 \pm 28.3 \text{ GPa}$,在不同热处理温度下,800 °C 热处理的薄膜样品硬度最高,为 17.2 GPa ,而 900 °C 热处理的薄膜样品模量最大,为 270.3 GPa 。笔者也对不同热处理温度下 Ti-Al-C 薄膜的硬度和模量进行了测试,其结果如图 7 所示,未热处理的薄膜硬度以及弹性模量仅为 5 GPa 和 83 GPa ,经过热处理后,薄膜硬度提升至 11.7 GPa ,弹性模量也提升至 115 GPa 。



温度,但是成效还不够明显,进一步降低 MAX 相薄膜成相温度是目前 MAX 相薄膜制备的重要课题之一。

MAX 相薄膜制备过程中还会有很多杂质相产生,而薄膜性能又与相组成密切相关。在薄膜制备中 MX 相的产生很难避免,想要获得高性能的 MAX 相薄膜就需要尽可能制备出纯相薄膜。

随着研究的不断深入,相信 MAX 相薄膜在以后的研究中能够取得突破性的进展,同时真正应用在商业和工业领域,为航天航空、汽车船舶、核能核电等领域发挥出重要的作用。

参 考 文 献

- [1] BARSOUM M W. The Mn+1AXn phases: A new class of solids; Thermodynamically stable nanolaminates [J]. *Prog. Solid State Chem.*, 2000(28): 201-281.
- [2] MO Y, RULIS P, CHING W Y. Electronic structure and optical conductivities of 20 MAX-phase compounds[J]. *Physical Review B*, 2012, 86(16): 1098-1121.
- [3] ARYAL S, SAKIDJA R, BARSOUM M W, et al. A genomic approach to the stability, elastic, and electronic properties of the MAX phases [J]. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, 2014, 251(8): 1480-1497.

- [4] RADOVIC M, BARSOUM M W. MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics [J]. American Ceramic Society Bulletin, 2013, 92(3) : 20-27.
- [5] 张雅丁, 莫丹, 吕岩甲, 等. 基于专利分析的核燃料领域 MAX 相材料发展态势研究 [C]//中国核科学技术进展报告(第五卷)——中国核学会 2017 年学术年会论文集第 9 册(核情报分册、核技术经济与管理现代化分册、核电子学与核探测技术分册), 2017: 46-50.
ZHANG Yading, MO Dan, LÜ Yanjia, et al. Study on development trend of MAX phase material in nuclear fuel field based on patent analysis[C]//Progress Report on China Nuclear Science & Technology (Vol. 5). Volume 9 of proceedings of 2017 academic annual meeting of China Nuclear Society, 2017: 46-50. (in Chinese)
- [6] 施立群, 戚强. 新型反应堆候选结构材料及其抗辐照特性 [C]//中国核物理学会核靶专业组. 第十二届全国核靶技术学术交流会会议论文摘要集. 中国核物理学会核靶专业组: 中国核物理学会, 2013: 29-30.
SHI Liqun, QI Qiang. Novel reactor candidate structural materials and their radiation resistance characteristics [C]//Nuclear target professional group of Chinese Nuclear Physics Society. Abstracts of the 12th National Symposium on nuclear target technology. Chinese society of nuclear physics, 2013: 29-30. (in Chinese)
- [7] 赵公澍, 葛芳芳, 程晓英, 等. 轰击离子能量对 V2AlC MAX 相涂层结构及力学性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2019, 32(3) : 80-87.
ZHAO Gongshu, GE Fangfang, CHENG Xiaoying, et al. Effects of bombarding ions energy on structure and mechanical properties of V2AlC MAX-phase coatings[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(3) : 80-87. (in Chinese)
- [8] 郑伟. 高性能锂/钠离子电池 MXene 基负极材料的制备与性能研究 [D]. 南京: 东南大学, 2019.
ZHENG Wei. Preparation and properties of MXene-based composite anode materials for high performance lithium/sodium ion batteries [D]. Nanjing: Southeast University, 2019. (in Chinese)
- [9] 邹国栋. 新型 MAX/MXene 基复合电极材料的构筑及电化学性能研究 [D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2019.
ZOU Guodong. Architecture and elecrochemical properties of novel MAX/MXene-based composite electrode materials [D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2019. (in Chinese)
- [10] 陆境莲. 燃料电池双极板表面制备 MAX 相薄膜的研究 [D]. 深圳: 深圳大学, 2019.
LU Jinglian. Preparation and characterization of MAX phase films for bipolar plates in PEMFC [D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2019. (in Chinese)
- [11] ABBAS N, QIN X, ALI S, et al. Direct deposition of extremely low Interface-contact-resistant Ti2AlC MAX-phase coating on stainless-steel by mid-frequency magnetron sputtering method [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(8) : 3338-3342.
- [12] ABBAS N, QIN X, ALI S, et al. Study of microstructural variation with annealing temperature of Ti-Al-C films coated on stainless steel substrates [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(4) : 3186-3192.
- [13] 秦琴, 张耀, 干好, 等. MAX 相的制备方法研究进展 [J]. 兵器材料科学与工程, 2020, 300(3) : 148-152.
QIN Qin, ZHANG Yao, GAN Hao, et al. Research progress in preparation of MAX phase [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2020, 300(3) : 148-152. (in Chinese)
- [14] 史沛然, 法涛. MAX 相薄膜制备技术的研究进展 [J]. 热加工工艺, 2018, 498(20) : 38-41.
SHI Peiran, FA Tao. Research progress of preparation technology of MAX phase film [J]. Hot Working Technology, 2018, 498 (20) : 38-41. (in Chinese)
- [15] 李子峰, 刘国潭, 傅宇东. MAX 相金属陶瓷制备技术的研究进展 [J]. 热加工工艺, 2021, 50(6) : 26-29.
LI Zifeng, LIU Guotan, FU Yudong. Research progress of preparation technology of MAX phases metal-ceramic materials [J]. Hot Working Technology, 2021, 50 (6) : 26-29. (in Chinese)
- [16] SONODA T, NAKAO S, IKEYAMA M. Deposition and characterization of MAX-phase containing Ti-Si-C thin films by sputtering using elemental targets [J]. Vacuum, 2013, 92: 95-99.
- [17] SONODA T, NAKAO S, IKEYAMA M. Preparation of MAX-phase-containing Ti-Si-C thin films by magnetron sputtering using elemental targets [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2012, 51(1) : 01AC06.
- [18] WILHELMSSON O, PALMQUIST J P, NYBERG T, et al. Deposition of Ti2AlC and Ti3AlC2 epitaxial films by magnetron sputtering [J]. Applied Physics Letters, 2004, 85 (6) : 1066-1068.
- [19] WILHELMSSON O, PALMQUIST J P, LEWIN E, et al. Deposition and characterization of ternary thin films within the Ti-Al-C system by DC magnetron sputtering [J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 291: 290-300.
- [20] PALMQUIST J P, LI S, PERSSON P O, et al. Mn + 1AXn phases in the Ti-Si-C system studied by thin-film synthesis and ab initio calculations [J]. Physical Review B, 2004, 70 (16) : 165401.
- [21] PALMQUIST J P, JANSSON U, SEPPANEN T, et al. Magnetron sputtered epitaxial single-phase Ti_3SiC_2 thin films [J]. Applied Physics Letters, 2002, 81(5) : 835-837.
- [22] HOGBERG H, HULTMAN L, EMMERLICH J, et al. Growth and characterization of MAX-phase thin films [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 193: 6-10.
- [23] HOGBERG H, EKLUND P, EMMERLICH J, et al. Epitaxial Ti_2GeC , Ti_3GeC_2 , and Ti_4GeC_3 MAX-phase thin films grown by magnetron sputtering [J]. Journal of Materials Research, 2011, 20(4) : 779-782.
- [24] MERTENS R, SUN Z M, MUSIC D, et al. Effect of the composition on the structure of Cr - Al - C investigated by combinatorial thin film synthesis and ab initio calculations [J]. Advanced Engineering Materials, 2010, 6(11) : 903-907.

- [25] SCHNEIDER J M, MERTENS R, MUSIC D. Structure of V2AlC studied by theory and experiment [J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 99(1): 092102.
- [26] LI Y M, ZHAO G, QIAN Y, et al. Deposition and characterization of phase-pure Ti₂AlC and Ti₃AlC₂ coatings by DC magnetron sputtering with cost-effective targets[J]. *Vacuum*, 2018, 153: 62-69.
- [27] BEHRISCH R, ECKSTEIN W. Sputtering by particle bombardment[M]. Berlin: Springer-Verlag Berlin, 2007.
- [28] OHRING M. Materials science of thin films[M]. Amsterdam: Elsevier, 2001.
- [29] SU R, ZHANG H, O'CONNOR D J, et al. Deposition and characterization of Ti₂AlC MAX phase and Ti₃AlC thin films by magnetron sputtering[J]. *Materials Letters*, 2016, 179 (15): 194-197.
- [30] EMMERLICH J, MUSIC D, EKLUND P, et al. Thermal stability of Ti₃SiC₂ thin films[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55 (4): 1479-1488.
- [31] EKLUND P, VIROJNADARA C, EMMERLICH J, et al. Photoemission studies of Ti₃SiC₂ and nanocrystalline-TiC/amorphous-SiC nanocomposite thin films[J]. *Physical Review B*, 2006, 74(4): 35-41.
- [32] JOELSSON T, FLINK A, BIRCH J, et al. Deposition of single-crystal Ti₂AlN thin films by reactive magnetron sputtering from a 2Ti: Al compound target[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 102(7): 2259.
- [33] PERSSON P O, KODAMBAKA S, PETROV I, et al. Epitaxial TiAlN (0001) thin film deposition by dual-target reactive magnetron sputtering[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55 (13): 4401-4407.
- [34] ZHANG Z, JIN H, CHAI J, et al. Temperature-dependent microstructural evolution of Ti₂AlN thin films deposited by reactive magnetron sputtering[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 368: 88-96.
- [35] SU R, ZHANG H, MENG X, et al. Synthesis of Cr₂AlC thin films by reactive magnetron sputtering[J]. *Fusion Engineering & Design*, 2017, 125: 562-566.
- [36] ALAMI J, EKLUND P, EMMERLICH J, et al. High-power impulse magnetron sputtering of Ti-Si-C thin films from a Ti₃SiC₂ compound target[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515 (4): 1731-1736.
- [37] FIELD M R, CARLSSON P, EKLUND P, et al. A combinatorial comparison of DC and high power impulse magnetron sputtered Cr₂AlC[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 259: 746-750.
- [38] OUGIER M, MICHAU A, SCHUSTER F, et al. Effects of HiPIMS discharges and annealing on Cr-Al-C thin films[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 399: 126144.
- [39] JIANG Y, STANISLAV M, SCHNEIDER J M. Growth of V-Al-C thin films by direct current and high power impulse magnetron sputtering from a powder metallurgical composite target[J]. *Thin Solid Films*, 2013, 538: 1-6.
- [40] ZHANG T F, WANG Q M, LEE J, et al. Nanocrystalline thin films synthesized from a Ti₂AlN compound target by high power impulse magnetron sputtering technique[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 212: 199-206.
- [41] 凌国伟, 沈辉宇, 周福堂. 阴极电弧沉积技术及其发展[J]. 真空, 1996, 1: 1-12.
- [42] LING Guowei, SHEN Huiyu, ZHOU Futang. Cathodic arc plasma deposition as a coating technique and its development [J]. *Vacuum*, 1996, 1: 1-12. (in Chinese)
- [43] 张而耕, 吴雁. 现代 PVD 表面工程技术及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- [44] ZHANG Ergeng, WU Yan. Modern PVD surface engineering technology and application[M]. Beijing: Science Press, 2013. (in Chinese)
- [45] ROSEN J, RYVES L, PERSSON P O A, et al. Deposition of epitaxial Ti₂AlC thin films by pulsed cathodic arc[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101(5): 27.
- [46] MOCKUTE A, PERSSON O, MAGNUSSON F. Synthesis and characterization of arc deposited magnetic (Cr, Mn)2AlC MAX phase films[J]. *Physica Status Solidi (RRRL) - Rapid Research Letters*, 2014, 8(5): 420-423.
- [47] WANG Z, LIU J, WANG L, et al. Dense and high-stability Ti₂AlN MAX phase coatings prepared by the combined cathodic arc/sputter technique[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 396: 1435-1442.
- [48] PHANI A R, KRZANOWSKI J E, NAINAPARAMPIL J J. Structural and mechanical properties of TiC and Ti-Si-C films deposited by pulsed laser deposition[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces & Films*, 2001, 19 (5): 2252-2258.
- [49] LANG C, BARSOUM M W, SCHAAF P. Towards the synthesis of MAX-phase functional coatings by pulsed laser deposition[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 254 (4): 1232-1235.
- [50] LANG C, HOPFELD M, WILKE M, et al. Pulsed laser deposition from a pre-synthesized Cr₂AlC MAX phase target with and without ion-beam assistance[J]. *Physica Status Solidi*, 2012, 209(3): 545-552.
- [51] HU J J, BULTMAN J E, PATTON S, et al. Pulsed laser deposition and properties of Mn_nAl_n phase formulated Ti₃SiC₂ thin films[J]. *Tribology Letters*, 2004, 16(1): 113-122.
- [52] EKLUND P, PALMQUIST J P, WILHELMSSON O, et al. Comment on “pulsed laser deposition and properties of Mn_nAl_n phase formulated Ti₃SiC₂ thin films”[J]. *Tribology Letters*, 2004, 17(4): 977-978.
- [53] BISWAS A, SENGUPTA A, RAJPUT U, et al. Growth, properties, and applications of pulsed laser deposited nanolaminate Ti₃AlC₂ thin films[J]. *Physical Review Applied*, 2020, 13(4): 044075.
- [54] NICKL J J, SCHWEITZER K K, LUXENBERG P. Gasphasenabscheidung im system Ti-Si-C[J]. *Journal of The Less-Common Metals*, 1972, 26(3): 335-353.
- [55] GOTO T, HIRAI T. Chemically vapor deposited Ti₃SiC₂[J]. *Materials Research Bulletin*, 1987, 22(9): 1195-1201.

- [54] RACAUT C, LANGLAIS F, NASLAIN R, et al. On the chemical vapour deposition of Ti₃SiC₂ from TiCl₄-SiCl₄-CH₄-H₂ gas mixtures [J]. *Journal of Materials Science*, 1994, 29(15): 3941-3948.
- [55] PICKERING E, LACKEY W J, CRAIN S. CVD of Ti₃SiC₂ [J]. *Chemical Vapor Deposition*, 2000, 6(6): 289-295.
- [56] JACQUES S, DI-MURRO H, BERTHET M, et al. Pulsed reactive chemical vapor deposition in the C-Ti-Si system from H₂/TiCl₄/SiCl₄ [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 478 (1-2): 13-20.
- [57] FAKIH H, JACQUES S, BERTHET M P, et al. The growth of Ti₃SiC₂ coatings onto SiC by reactive chemical vapor deposition using H₂ and TiCl₄ [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201(6): 3748-3755.
- [58] FAKIH H, JACQUES S, DEZELLUS O, et al. Phase equilibria and reactive chemical vapor deposition (RCVD) of Ti₃SiC₂ [J]. *Journal of Phase Equilibria & Diffusion*, 2008, 29 (3): 239-246.
- [59] JACQUES S, FAKIH H, VIALA J C. Reactive chemical vapor deposition of Ti₃SiC₂ with and without pressure pulses: Effect on the ternary carbide texture [J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518 (18): 5071-5077.
- [60] EMMERLICH J, HOGBERG H, SASVARI S, et al. Growth of Ti₃SiC₂ thin films by elemental target magnetron sputtering [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 96(9): 4817-4826.
- [61] CHEN Z S, LI H J, FU Q G, et al. Annealing effect on microstructure and mechanical properties of magnetron sputtering Ti-Si-C thin film [J]. *Materials Science & Technology*, 2013, 29 (8): 975-979.
- [62] MAHMOUDI Z, TABAIAN S H, REZAIE H R, et al. Synthesis of Ti₂AlC & Ti₃AlC₂ MAX phases by Arc-PVD using Ti-Al target in C₂H₂/Ar gas mixture and subsequent annealing [J]. *Ceramics International*, 2019, 46(4): 4968-4976.
- [63] WANG Z Y, LI W T, WANG C C, et al. Transforming the amorphous Ti-Al-C coatings to high-purity Ti₂AlC MAX phase coatings by prolonged annealing at 550°C [J]. *Materials Letters*, 2020, 261: 127160.
- [64] NICOLAI J, FURGEAUD C, FONROSE B W, et al. Formation mechanisms of Ti₂AlC MAX phase on SiC-4H using magnetron sputtering and post-annealing [J]. *Materials & Design*, 2018, 144, 209-213.
- [65] FRODELJUS J, EKLUND P, BECKERS M, et al. Sputter deposition from a Ti₂AlC target: Process characterization and conditions for growth of Ti₂AlC [J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(6): 1621-1626.
- [66] BARSOUM M W, GOLCZEWSKI J, SEIFERT H J, et al. Fabrication and electrical and thermal properties of Ti₂InC, Hf₂InC and (Ti, Hf)₂InC [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2002, 340(1-2): 173-179.
- [67] BECKERS M, SCHELL N, MARTINS R M S, et al. Nucleation and growth of Ti₂AlN thin films deposited by reactive magnetron sputtering onto MgO (111) [J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 102(7): 201-143.
- [68] EKLUND P, BECKERS M, JANSSON U, et al. The Mn+1AXn phases: materials science and thin-film processing [J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(8): 1851-1878.
- [69] BECKERS M, SCHELL N, MARTINS R M S, et al. Phase stability of epitaxially grown Ti₂AlN thin films [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89: 74101-74101.
- [70] HETTINGER J D, LOFLAND S E, FINKEL P, et al. Electrical transport, thermal transport, and elastic properties of M₂AlC (M = Ti, Cr, Nb, and V) [J]. *Physical Review B*, 2005, 72(11): 115120.
- [71] JOVIC V D, JOVIC B M, GUPTA S, et al. Corrosion behavior of select MAX phases in NaOH, HCl and H₂SO₄ [J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(12): 4274-4282.
- [72] BARSOUM M W, EL-RAGHY T, ALI M. Processing and characterization of Ti₂AlC, Ti₂AlN, and Ti₂AlC_{0.5}N_{0.5}. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2000, 31 (7): 1857-1865.
- [73] WANG X H, ZHOU Y C. Intermediate-temperature oxidation behavior of Ti₂AlC in air [J]. *Journal of Materials Research*, 2002, 17(11): 2974-2981.
- [74] SUN Z M. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds [J]. *International Materials Reviews*, 2011, 56(3): 143-166.
- [75] WANG J Y, ZHOU Y C. Dependence of elastic stiffness on electronic band structure of nanolaminate M₂AlC (M = Ti, V, Nb, and Cr) ceramics [J]. *Physical Review B*, 2004, 69(21): 1681-1685.
- [76] WANG X H, ZHOU Y C. Layered machinable and electrically conductive Ti₂AlC and Ti₃AlC₂ ceramics: a review [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2010, 26(5): 385-416.
- [77] SUN Z M, LI S, AHUJA R, et al. Calculated elastic properties of M₂AlC [J]. *Solid State Communications*, 2004, 129 (9): 589-592.
- [78] COVER M F, WARSCHKOW O M, BILEK M M, et al. Elastic properties of Tin + 1AlC_n and Tin + 1AlN_n MAX phases [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2008, 10(10): 935-938.
- [79] TANG C, STUEBER M, JAENTSCH U, et al. Synthesis and characterization of Ti₂AlC coatings by magnetron sputtering from three elemental targets and ex-situ annealing [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 309: 445-455.
- [80] PSHYK A, COY E, MATEUSZ K, et al. Low-temperature growth of epitaxial Ti₂AlC MAX phase thin films by low-rate layer-by-layer PVD [J]. *Materials Research Letters*, 2019, 7 (6): 244-250.
- [81] WANG X H, ZHOU Y C. Microstructure and properties of Ti₃AlC₂ prepared by the solid-liquid reaction synthesis and simultaneous in-situ hot pressing process [J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(12): 3143-3151.
- [82] SCABAROZI T, GANGULY A, HETTINGER J D, et al. Electronic and thermal properties of Ti₃Al(C_{0.5}N_{0.5})₂, Ti₂Al(C_{0.5}N_{0.5}) and Ti₂AlN [J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 104(7): 27.
- [83] TZENOV N V, BARSOUM M W. Synthesis and characterization

- of Ti₃AlC₂[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(4): 825-832.
- [84] CHING W Y, MO Y, ARYAL S, et al. Intrinsic mechanical properties of 20 MAX - Phase compounds[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96(7): 2292-2297.
- [85] GHEBOULI B, GHEBOULI M A, FATMI M, et al. First-principles calculations of structural, electronic, elastic and thermal properties of phase M₂SiC (M = Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta and W)[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(3): 915-925.
- [86] LI J F, SATO F, WATANABE R. Synthesis of Ti₃SiC₂ polycrystals by hot-isostatic pressing of the elemental powders [J]. Journal of Materials Science Letters, 1999, 18 (19): 1595-1597.
- [87] HOLM B, AHUJA R, JOHANSSON B. Ab initio calculations of the mechanical properties of Ti₃SiC₂ [J]. Applied Physics Letters, 2001, 79(10): 1450-1452.
- [88] FINKEL P, BARSOUM M W, EL-RAGHY T. Low temperature dependencies of the elastic properties of Ti₄AlN₃, Ti₃Al₁.1C₁.8, and Ti₃SiC₂[J]. Journal of Applied Physics, 2000, 87(4): 1701-1703.
- [89] BARSOUM M W, EL-RAGHY T. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti₃SiC₂[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1996, 79(7): 1953-1956.
- [90] KOOI B J, POPPEN R J, CARVALHO N J M, et al. Ti₃SiC₂: A damage tolerant ceramic studied with nano-indentations and transmission electron microscopy[J]. Acta Materialia, 2003, 51 (10): 2859-2872.
- [91] EL-RAGHY T, BARSOUM M W, ZAVALIANGOS A, et al. Processing and mechanical properties of Ti₃SiC₂: part II. Mechanical properties [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82: 2855-2859.
- [92] RADOVIC M, BARSOUM M W, EL-RAGHY T, et al. Tensile properties of Ti₃SiC₂ in the 25–1 300 °C temperature range[J]. Acta Materialia, 2000, 48(2): 453-459.
- [93] EKLUND P, EMMERLICH J, HOGBERG H, et al. Structural, electrical, and mechanical properties of nc-TiC / a-SiC nanocomposite thin films [J]. Journal of Vacuum Science & Technology B Microelectronics & Nanometer Structures Processing Measurement & Phenomena, 2005, 28(6): 2486-2495.
- [94] BARSOUM M W, BRODKIN D, ELRAGHY T. Layered machinable ceramics for high temperature applications [J]. Scripta Materialia, 1997, 36(5): 535-541.
- [95] FINKEL P, SEAMAN B, HARRELL K, et al. Electronic, thermal, and elastic properties of Ti₃Si_{1-x}Ge_xC₂ solid solutions [J]. Physical Review B, 2004, 70(8): 97-114.
- [96] WILHELMSSON O, EKLUND P, HOGBERG H, et al. Structural, electrical and mechanical characterization of magnetron-sputtered V-Ge-C thin films [J]. Acta Materialia, 2008, 56(11): 2563-2569.
- [97] BOUHEMADOU A. Calculated structural, electronic and elastic properties of M₂GeC (M = Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta and W)[J]. Applied Physics A, 2009, 96(4): 959-967.
- [98] YANG Z J, GUO Y D, LINGHU R F, et al. First-principles calculation of the lattice compressibility, elastic anisotropy and thermodynamic stability of V₂GeC [J]. Chinese Physics B, 2012, 21(3): 328-334.
- [99] YI J X, CHEN P, LI D L, et al. Elastic and electronic properties of a new MAX compound (Cr_{0.5}V_{0.5})₂GeC from first-principles calculations [J]. Solid State Communications, 2010, 150(1-2): 49-53.
- [100] HU C, HE L, LIU M, et al. In situ reaction synthesis and mechanical properties of V₂AlC [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 91(12): 4029-4035.
- [101] SIGUMONRONG D P, ZHANG J, ZHOU Y C, et al. Synthesis and elastic properties of V₂AlC thin films by magnetron sputtering from elemental targets [J]. Journal of Physics D-Applied Physics, 2009, 42(18): 185408-185415.
- [102] BARSOUM M W. The Mn+1AXn phases and their properties [M]//Ceramics science and technology. Berlin: Wiley - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014.
- [103] WANG Z, LI X, ZHOU J, et al. Microstructure evolution of V-Al-C coatings synthesized from a V₂AlC compound target after vacuum annealing treatment [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 661, 476-482.
- [104] BARSOUM M W. MAX Phases: Properties of machinable ternary carbides and nitrides [M]. Berlin: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
- [105] TIAN W B, WANG P L, ZHANG G J, et al. Synthesis and thermal and electrical properties of bulk Cr₂AlC [J]. Scripta Materialia, 2006, 54(5): 841-846.
- [106] GRIESEL R, HAEHNLEIN B, STUBENRAUCH M, et al. Nanostructured plasma etched, magnetron sputtered nanolaminar Cr₂AlC MAX phase thin films [J]. Applied Surface Science, 2014, 292(Feb. 15): 997-1001.
- [107] TIAN W B, WANG P L, ZHANG G J, et al. Mechanical properties of Cr₂AlC ceramic [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(5): 1663-1666.
- [108] LIU J, ZUO X, WANG Z, et al. Fabrication and mechanical properties of high purity of Cr₂AlC coatings by adjustable Al contents[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 753: 11-17.
- [109] NAVNEED M, OBROSOV A, ZAK A, et al. Sputtering power effects on growth and mechanical properties of Cr₂AlC MAX phase coatings [J]. Metals-Open Access Metallurgy Journal, 2016, 6(11): 265.
- [110] LIN Z, ZHOU Y, LI M, et al. In-situ hot pressing/solid-liquid reaction synthesis of bulk Cr₂AlC [J]. Ztschrift fur Metallkunde, 2005, 96(3): 291-296.
- [111] SCHNEIDER J M, SIGUMONRONG D P, MUSIC D, et al. Elastic properties of Cr₂AlC thin films probed by nanoindentation and ab initio molecular dynamics [J]. Scripta Materialia, 2007, 57(12): 1137-1140.
- [112] DU Y L, SUN Z M, HASHIMOTO H, et al. Theoretical investigations on the elastic and thermodynamic properties of Ti₂AlC_{0.5}N_{0.5} solid solution[J]. Physics Letters A, 2009,

- 374(1): 78-82.
- [113] LIN Z J, ZHUO M J, LI M S, et al. Synthesis and microstructure of layered-ternary Ti₂AlC ceramic [J]. Scripta Materialia, 2007, 56(12): 1115-1118.
- [114] SCABAROZI T H, ROCHE J, ROSENFELD A, et al. Synthesis and characterization of Nb₂AlC thin films [J]. Thin Solid Films, 2009, 517(9): 2920-2923.
- [115] SALAMA I, EL-RAGHY T, BARSOUM M W. Synthesis and mechanical properties of Nb₂AlC and (Ti, Nb) 2AlC [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 347: 271-278.
- [116] ZHANG W, TRAVITZKY N, HU C, et al. Reactive hot pressing and properties of Nb₂AlC [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 92(10): 2396-2399.
- [117] SHANG L, BABEN M T, PRADEEP K G, et al. Phase formation of Nb₂AlC investigated by combinatorial thin film synthesis and ab initio calculations [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 37(1): 35-41.
- [118] XIE J, WANG XH, LI AJ, et al. Corrosion behavior of selected Mn_n+1AX_n phases in hot concentrated HCl solution: Effect of a element and MX layer [J]. Corrosion Science, 2012, 60: 129-135.
- [119] LI D, LIANG Y, LIU X, et al. Corrosion behavior of TiAlC in NaOH and H₂SO₄ [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(15): 3227-3234.
- [120] TRAVAGLINI J, BARSOUM M W, JOVIC V, et al. The corrosion behavior of Ti₃SiC₂ in common acids and dilute NaOH [J]. Corrosion Science, 2003, 45(6): 1313-1327.
- [121] 李凌, 俞国军, 周兴泰. Ti₃SiC₂、Ti₃AlC₂ 在 LiF-NaF-KF 熔盐中的腐蚀行为研究[J]. 核技术, 2014, 37 (6): 1-6.
LI Ling, YU Guojun, ZHOU Xingtai. Corrosion behaviour of Ti₃SiC₂ and Ti₃AlC₂ with LiF-NaF-KF molten salt [J]. Nuclear Techniques, 2014, 37(6): 1-6. (in Chinese)
- [122] FU J J, ZHANG T F, XIA Q X, et al. Oxidation and corrosion behavior of nanolaminated max-phase Ti₂AlC film synthesized by high-power impulse magnetron sputtering and annealing [J]. Journal of Nanomaterials, 2015, 2015: 1-12.
- [123] ZHU M, WANG R, CHEN C, et al. Comparison of corrosion behavior of Ti₃SiC₂ and Ti₃AlC₂ in NaCl solutions with Ti [J]. Ceramics International, 2017, 43(7): 5708-5714.
- [124] 文陈, 许广兴, 樊立伟, 等. NaCl 溶液中 20Cr9Ni5Co14 不锈钢电化学腐蚀行为 [J]. 东北大学学报(自然科学版), 2015, 36(6): 819-822.
- WEN Chen, XU Guangxing, FAN Liwei, et al. Electrochemical corrosion behaviors of 20Cr9Ni5Co14 stainless steels in NaCl solution [J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2015, 36(6): 819-822. (in Chinese)
- [125] 锥设计, 赵庆, 冉照辉, 等. CO₂ 和 H₂S 对 FV520B 不锈钢在 NaCl 溶液中电化学腐蚀行为的影响 [J]. 机械工程材料, 2019, 043(10): 11-14.
- LUO Sheji, ZHAO Qing, RAN Zhaohui, et al. Effects of CO₂ and H₂S on electrochemical corrosion behavior of FV520B stainless steel in NaCl Solution [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2019, 43(10): 11-14. (in Chinese)
- [126] 王萍, 梅炳初, 雷零. 若干 MAX 相化合物在 NaOH、H₂SO₄ 和 HCl 中的电化学性质 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(1): 55-57.
- WANG Ping, MEI Bingchu, LEI Ling. Electrochemical behavior of several compounds of MAX phase in solutions of NaOH, H₂SO₄ and HCl [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2009, 21(1): 55-57. (in Chinese)
- [127] 王瑞. Ti-Si/Al-C 312 系 MAX 相在 NaCl 及 B-Li 溶液中的腐蚀行为 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2016.
- WANG Rui. Study on the corrosion behavior of 312 Ti-Si/Al-C MAX phase in NaCl and B-Li solution [D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2016. (in Chinese)
- [128] ZHU M, WANG R, CHEN C, et al. Electrochemical study on the corrosion behavior of Ti₃SiC₂ in 3.5% NaCl solution [J]. RSC Advances, 2017, 7(21): 12534-12540.

作者简介: 黄盛辉,男,1996 年出生,硕士研究生。主要研究方向为 MAX 相薄膜低温制备与性能。

E-mail:1900341023@email.szu.edu.cn

谷坤明(通信作者),男,1973 年出生,博士,副教授。主要研究方向为材料表面与界面。

E-mail:kmg@szu.edu.cn