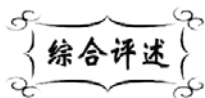


中图分类号: TB331
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2019) 03-0150-24
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2019.03.002



MAX 相中的晶体结构缺陷: 研究现状与发展方向

张 辉¹, 王晓辉¹, 周延春²

¹ 中国科学院金属研究所 高性能陶瓷材料研究部, 沈阳 110016

² 航天材料及工艺研究所 先进功能复合材料技术重点实验, 北京 100076

摘 要: MAX 相陶瓷兼具陶瓷和金属的优良特性, 比如高的比模量和比强度、优异的化学稳定性和加工性能、良好的抗损伤容限及导电导热性等, 这使得该类陶瓷成为一种非常有前景的高温结构材料。目前, 已至少有 2 部专著、6 篇综述详细介绍了 MAX 相的制备方法、性能特征等。晶体结构缺陷是影响材料性能的主要因素之一。为了更有效地设计和调控材料的性能, 有必要对其晶体结构和缺陷有清楚的认识。然而, 由于缺乏系统的总结, 对 MAX 相的缺陷研究和认识还有很多不足之处, 有些理解甚至是错误的。为了深入理解 MAX 相中的缺陷特征及其对性能的影响, 本文概述了近 20 多年来 MAX 相陶瓷中晶体缺陷的研究进展。

关键词: 晶体缺陷; MAX 相; 可加工陶瓷

Crystal Defects in MAX Phases: The Current Status and Future Directions

ZHANG Hui¹, WANG Xiao-Hui¹, ZHOU Yan-Chun²

¹ *High-Performance Ceramics Division, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China*

² *Science and Technology on Advanced Functional Composite Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China*

Abstract: MAX phases exhibit the merits of both ceramics and metals, including high specific modulus and strength, remarkable chemical stability and machinability, excellent damage tolerance and electric and thermal conductivity, etc., which make them very promising for high-temperature applications as structural materials. So far, at least 6 reviews and 2 books have been published summarizing the synthesis method and properties. Crystal defects have a significant influence on the materials properties. To make the defects-engineering based materials design and exploration more

收稿日期: 2018-07-13

收到修改稿日期: 2018-10-29

第一作者: 张 辉 (1987 -), 男, 四川南充人, 博士。E-mail: huizhang_issac@hotmail.com。

通讯作者: 周延春 (1962 -), 男, 辽宁黑山人, 教授。E-mail: yczhou@imr.ac.cn。

通讯作者: 王晓辉 (1976 -), 男, 河南襄城人, 研究员。E-mail: wang@imr.ac.cn。

efficient and targeted, the crystal structure and crystal defects must be understood comprehensively and clearly. However, such knowledge on MAX phases are fragmented, insufficient and some of them are even incorrect. In order to understand the defect characteristics and their effects on the properties better, this paper reviews the past decade's progress in the crystal structure and crystal defects of MAX phases.

Keywords: Crystal defects; MAX phase; Machinable ceramics

近年来, 先进结构陶瓷在能源电力、涡轮发动机高温和易磨损部件、航天和军事领域的结构部件和推进系统等方面有着越来越广泛的应用。高昂的加工成本是制约先进结构陶瓷广泛应用的一个关键因素。先进结构陶瓷通常很难用传统的车、铣、刨、磨、钻等金属加工手段来加工成型, 其后期加工通常需要使用金刚石刀具等专用工具, 加工成本可占总成本的 70% 以上^[1]。如何改善先进结构陶瓷的加工性能成为推广其应用过程中不可避免的话题。因此, 人们提出了可加工陶瓷的概念。

可加工陶瓷是指在传统加工技术条件下材料的去除速率及表面质量都能满足一定工程使用要求的陶瓷材料。迄今为止, 人们发现的可加工陶瓷主要有^[1]: 可加工玻璃陶瓷、石墨系复相陶瓷、六方氮化硼系复相陶瓷、稀土磷酸盐系复相陶瓷和 MAX 相陶瓷。

MAX 相陶瓷代表一类三元层状碳(氮)化物, 有良好的机加工性能, 可用普通机加工方式进行成型。早在上世纪 60 年代和 70 年代, 人们就意识到三元层状陶瓷可能具有一定的可加工性能, 但相关研究一直没能取得突破。其中一个重要原因是合成单一相组成的致密块体材料比较困难。Lis 等人^[2]在 1993 年合成了纯度为 70%~90% 的 Ti_3SiC_2 样品, 并证实它是韧性非常好、很容易机加工的新型陶瓷。Barsoum 等人^[3]在 1996 年首次报道了比较纯的 Ti_3SiC_2 (含有不到 1% 的二元碳化物) 的合成方法, 并对这类三元层状陶瓷的性能进行了大量的研究, 进一步明确了其独特的性能: 优良的导电导热性, 良好的抗损伤容限, 出色的可加工性。从那以后, 陶瓷学术界内掀起了一股研究三元层状陶瓷的热潮: 迄今为止已发现 70 余种 MAX 相, 发表论文超过 1000 余篇。

MAX 相具有较好的机加工性、优异的抗损伤容限、良好的导电性和高温力学性能^[4], 部分 MAX 相 (Ti_3AlC_2 、 Ti_2AlC 、 Cr_2AlC 等) 还具有出色的抗氧化性能和氧化诱导自愈合能力^[5], 可用作高温结构材料。同时, MAX 相具有优异的抗中子^[6]及 He^[7]、Ar^[8]、Kr^[9-11]、I^[12]、Xe^[10,11,13,14]、Au^[9,15,16] 等离子辐照损伤能力以及优异的抗熔融铅侵蚀能力, 有望用作熔融铅冷却的快速反应器包壳和结构材料。此外, 还可以用 MAX 相为前驱体制备类似石墨烯的二维材料 MXene^[17]、金属 Ga 晶须^[18-20]、 TiO_2 半导体纳米线^[21]、纳米片^[22]等。目前, 至少已有 2 部专著^[4,23]、6 篇综述^[24-29]详细介绍了 MAX 相的制备方法、性能特征等。但是, 作为调控材料性能重要手段的晶体缺陷, 目前还没有文章对其进行系统总结。本文结合作者博士学位论文相关工作, 概述了近年来 MAX 相中缺陷研究进展, 以期为更有效地设计 MAX 相材料改性方案提供有益参考。

1 MAX 相的成分及晶体结构

大部分 MAX 相的化学式可简单归纳为 $M_nA_mX_{n-m}$ (n 和 m 为正整数, 且 $n \geq 2m$), 其中 M 为周期表中比较靠前的过渡族金属元素, A 为主族元素 (主要为 III A 或 IV A 族元素, 也包含个别 V A、VI A 元素), X 为 C 或 N, 见图 1。根据 n/m 比值不同, 可将 MAX 相归类为“211” ($n/m = 2$)、“312” ($n/m = 3$)、“413” ($n/m = 4$) 相等。到目前为止已发现 50 余种“211”相陶瓷、9 种“312”相陶瓷和 9 种“413”相陶瓷。9 种“312”相陶瓷包括 Ti_3AlC_2 ^[30]、 Ti_3SiC_2 ^[31]、 Ti_3GeC_2 ^[32]、 Ta_3AlC_2 ^[33]、 Ti_3SnC_2 ^[34]、 $(V_{1/2}Cr_{1/2})_3AlC_2$ ^[35]、 Zr_3AlC_2 ^[36]、 $(Ti_{1/3}Cr_{2/3})_3AlC_2$ ^[37,38]、 $(Ti_{1/3}Mo_{2/3})_3AlC_2$ ^[39]。9 种“413”

相包括 Ti_4AlN_3 [40,41]、 Ta_4AlC_3 [42]、 Nb_4AlC_3 [43]、 V_4AlC_3 [44,45]、 $(V_{0.5}Cr_{0.5})_4AlC_3$ [35]、 $(Ti_{3/8}Cr_{5/8})_4AlC_3$ [37]、 $(Ti_{1/2}Mo_{1/2})_4AlC_3$ [46]、 Ti_4SiC_3 [47,48]、 Ti_4GeC_3 [49]。同时, 也发现了少数具有大 n/m 值的 MAX 相, 如 $(Nb_{1/2}Ti_{1/2})_5AlC_4$ [50]、 Ta_6AlC_5 [33]、 Ti_7SnC_6 [51]等。此外, 在薄膜和少数块体样品中也发现了 $m = 2$ 的 MAX 相, 如 $Ti_5Si_2C_3$ [47]、 $Ti_5Ge_2C_3$ [49]、 $Ti_5Al_2C_3$ [52-54]、 $(V_{1/2}Cr_{1/2})_5Al_2C_3$ [35]、 $Ti_7Al_2C_5$ [52]、 $Ti_7Si_2C_5$ [47,55]、 $Ti_7Ge_2C_5$ [49]等。随着研究的深入, MAX 相家族也越来越大。研究人员最近又发现了不能用上述通式描述的 MAX 相: Mo_2Ga_2C [56]、 Ti_2Au_2C [57]、 $Ti_3Au_2C_2$ [58]等。

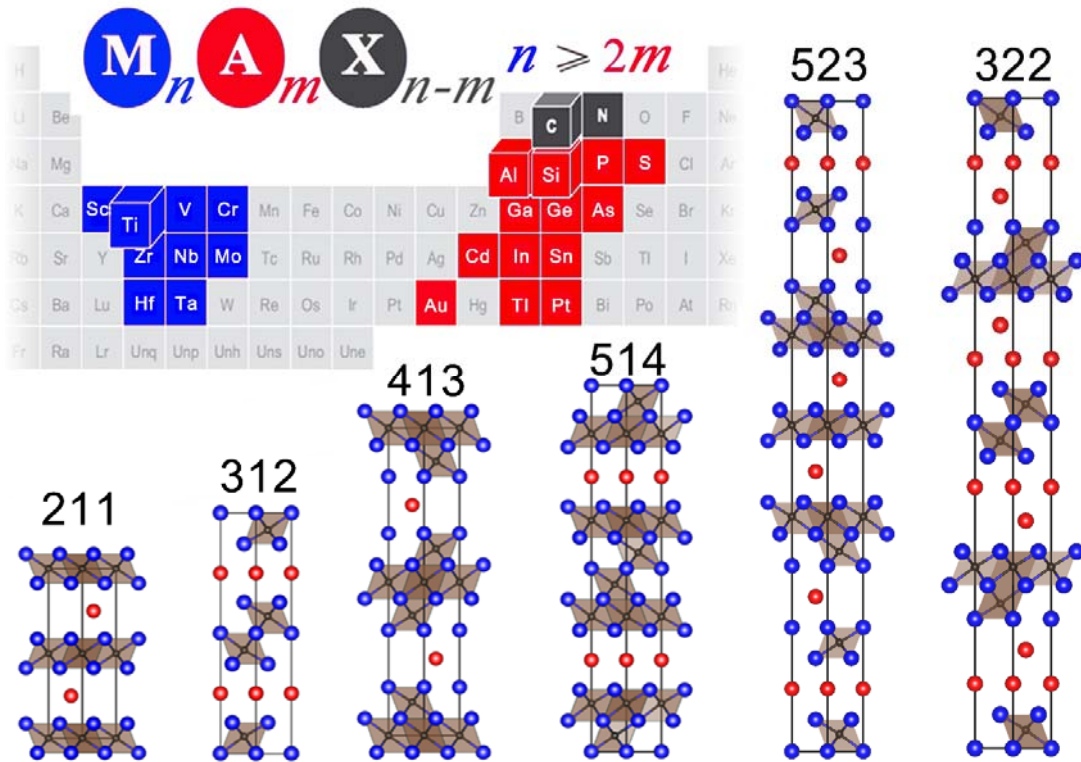


图 1 组成 MAX 相的元素在周期表中的分布及典型 MAX 相的单胞沿 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 的投影图
Figure 1 Illustration of the location of the chemical elements comprising MAX phases in the periodic table, and the projection of the unit cell along $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

表 1 几种 MAX 相的部分晶体结构数据
Table 1 Crystal structure data of some MAX phases

MAX	Space group	Lattice parameters (Å)
Ti_2AlC [26]	$P6_3/mmc$	$a = 3.04, c = 13.6$
Ti_3AlC_2 [26]	$P6_3/mmc$	$a = 3.08, c = 18.58$
Nb_4AlC_3 [43]	$P6_3/mmc$	$a = 3.13, c = 24.12$
Mo_2Ga_2C [56]	$P6_3/mmc$	$a = 3.03, c = 18.08$
Ti_2Au_2C [57]	$P\bar{3}m1$	$a = 3.08, c = 54.38$
$Ti_3Au_2C_2$ [58]	$P\bar{3}m1$	$a = 3.09, c = 45.88$
$Ti_5Al_2C_3$ [54]	$R\bar{3}m$	$a = 3.08, c = 48.59$
$Nb_{12}Al_3C_8$ [60]	$P6_3/mcm$	$a = 5.49, c = 24.01$
$(Ti_{1/3}Cr_{2/3})_3AlC_2$ [38]	$P6_3/mmc$	$a = 2.9, c = 17.81$
$(Zr_{1/3}V_{2/3})_2AlC$ [59]	$C2/c$	$a = 9.17, b = 5.28, c = 13.64, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta = 103^\circ$

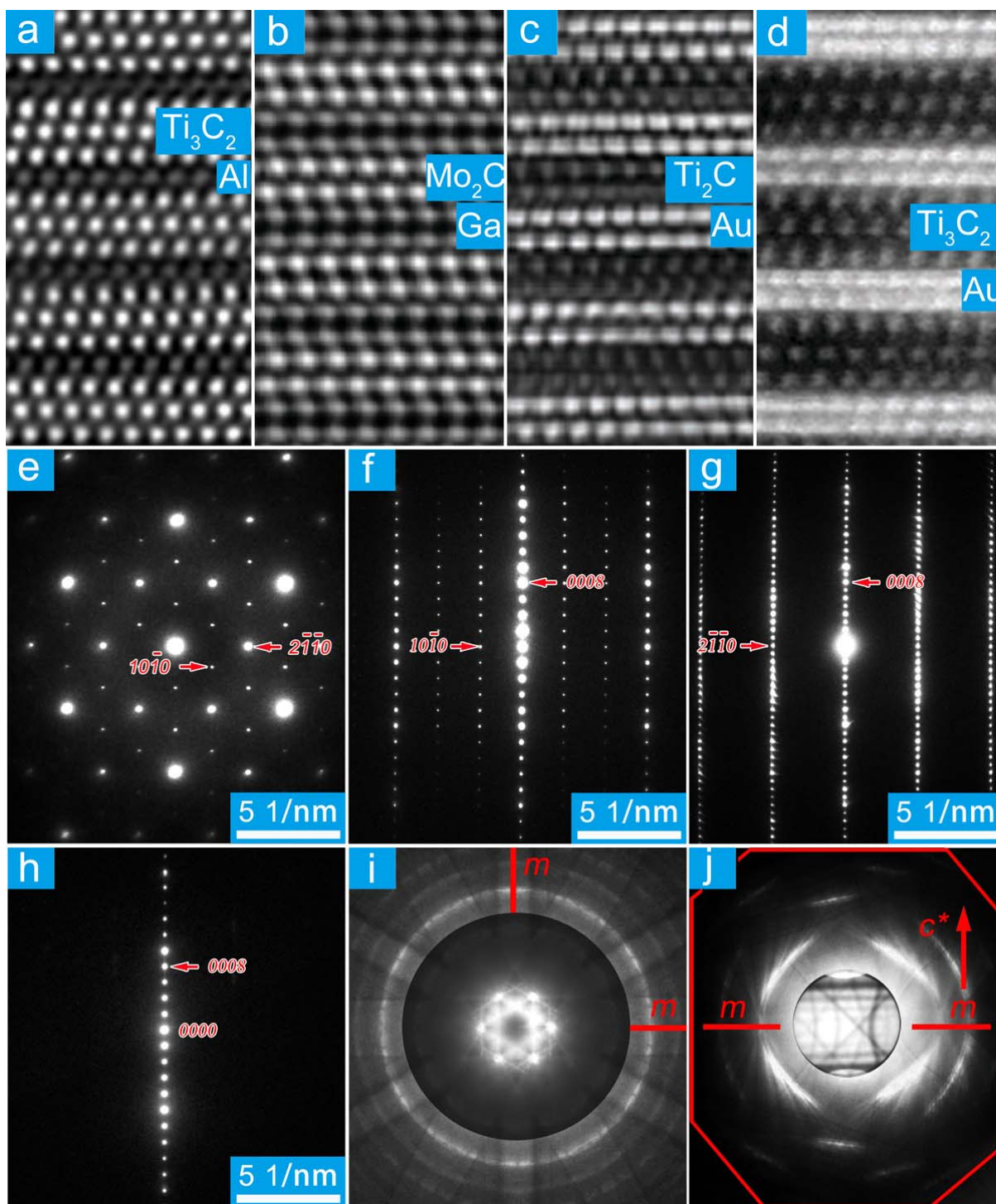


图 2 (a) Ti_3AlC_2 、(b) $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ ^[56]、(c) $\text{Ti}_2\text{Au}_2\text{C}$ ^[57]及 (d) $\text{Ti}_3\text{Au}_2\text{C}_2$ ^[58]沿 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 带轴的 HAADF-STEM 高分辨照片。Nb₁₂Al₃C₈ 沿 (e) $\langle 0001 \rangle$ 、(f) $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ 、(g) $\langle 0\bar{1}10 \rangle$ 和 (h) $\langle hki0 \rangle$ 带轴的选区电子衍射图^[60]，(i) $\langle 0001 \rangle$ 、(j) $\langle hki0 \rangle$ 带轴的会聚束电子衍射图谱。“m”和“c*”分别表示镜面和倒空间的 $\langle 0001 \rangle$ 方向。

Figure 2 HAADF-STEM images of (a) Ti_3AlC_2 , (b) $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ ^[56], (c) $\text{Ti}_2\text{Au}_2\text{C}$ ^[57] and (d) $\text{Ti}_3\text{Au}_2\text{C}_2$ ^[58] along $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Selected area electron diffraction patterns along (e) $\langle 0001 \rangle$, (f) $\langle 1\bar{2}10 \rangle$, (g) $\langle 0\bar{1}10 \rangle$ and (h) $\langle hki0 \rangle$ of Nb₁₂Al₃C₈^[60]. Convergent beam electron diffraction patterns along (i) $\langle 0001 \rangle$ and (j) $\langle hki0 \rangle$. “m” and “c*” mark the mirror and $\langle 0001 \rangle$ in the reciprocal space.

绝大多数 $m = 1$ 的 MAX 相属于 $P6_3/mmc$ 空间群, 每个单胞中含有 $2n$ 个 M 原子, 2 个 A 原子, $2(n-1)$ 个 X 原子^[4]。M 原子近似紧密堆积, 每 n 层 M 原子插入一层 A 原子; X 原子位于 M 原子的八面体间隙, 形成 M_6X 八面体。 M_6X 共边相接, 与二元岩盐型二元过渡族金属碳 (氮) 化物 (MX) 相同 (图 1)。 $m = 2$ 的 MAX 相属于 $R\bar{3}m$ 空间群^[54], 可以看作是“211”和“312”交替堆垛而成, 是一种层错有序相。MAX 相中的缺陷有序相还有 $(Zr_{1/3}V_{2/3})_2AlC$ ^[59]和 $(Y_{1/3}Mo_{2/3})_2AlC$ ^[59] (“211”相中的固溶原子有序相, 属于 $C2/c$), $(Cr_{2/3}Ti_{1/3})_3AlC_2$ (“312”相中的固溶原子有序相, 属于 $P6_3/mcm$), $Nb_{12}Al_3C_8$ ^[60]和 $V_{12}Al_3C_8$ ^[44] (“413”相中的碳空位有序相, 属于 $P6_3/mcm$) 等。此外, 最近报道的 M:A = 3:2 的 MAX 相 (如 $Ti_3Au_2C_2$ 等) 属于 $P\bar{3}m1$ ^[58]。表 1 列出了几种典型 MAX 相的部分晶体结构数据, 具体原子坐标见所引文献。

在化学式可描述为 $M_nA_mX_{n-m}$ 的 MAX 相中, 相邻的 M_6X 八面体层以 A 层为镜面成孪晶位向关系, 这一点可以从图 2 (a) 所示的扫描透射电子显微镜 (HAADF-STEM) 高分辨图片上清晰看出。 Mo_2Ga_2C ^[56]中相邻的 M_6X 八面体层也成孪晶位向关系, 其镜面位于两 A 层之间 [图 2 (b)]。但在 Ti_2Au_2C ^[57]和 $Ti_3Au_2C_2$ ^[58]中, 相邻的 M_6X 八面体层是沿镜面有错位的孪晶位向关系 [图 2(c,d)]。

随着电镜技术的发展, 近年来在确定新的 MAX 相中更多的是采用原子分辨率的 HAADF-STEM 照片结合第一性原理计算方法来筛选可能的晶体结构^[57,58]。但是, 用电子衍射技术 (会聚束电子衍射、选区电子衍射等) 确定空间群仍然不可替代。例如, 从 $Nb_{12}Al_3C_8$ 低指数带轴的选区电子衍射图谱 [图 2 (e-h)] 就可以确定其具有六方点阵^[60], 同时可以总结其衍射条件: $(h\bar{h}0l)$ 和 $(000l)$ 型衍射斑在 $l = 2n$ (n 为任意整数) 时出现。从图 2 (i,j) 中的会聚束电子衍射图谱可知该结构沿 $[0001]$ 有六次旋转对称轴, 且有两组不同的镜面。此外垂直于 $[0001]$ 方向也有一个镜面。因此, $Nb_{12}Al_3C_8$ 的点群为 $6/mmm$ 。由国际晶体学表可知^[197], 同时满足前述衍射条件和点群的空间群为 $P6_3/mcm$ 。这样, $Nb_{12}Al_3C_8$ 的空间群就确定为 $P6_3/mcm$ 。需要指出的是, 偏振拉曼技术也可用来筛选晶体结构^[60,61]。

2 MAX 相中缺陷研究

2.1 空位

空位是热力学平衡缺陷, 在一定温度下总会有一定浓度的空位存在。但这种热力学平衡空位浓度往往很小, 不会引起化学计量比的明显改变。为了区别, 把会引起化学计量比改变的空位称为结构空位^[62]。MX 具有很强的结构空位容纳能力。碳 (氮) 空位对 MX 的超导^[63]、相稳定性^[64-66]、可烧结性^[67]、储氢能力^[68]、硬度^[66,69]、弹性模量^[69]、强度和韧性^[70]等都有较大影响。碳 (氮) 空位既可以是无序的也可以是有序的。碳 (氮) 空位有序化可以生成纳米条状相或畴结构, 进而调控碳化物的显微组织和力学性能^[63,68-71]。MAX 相中, 相比 A 位和 X 位而言, M 位的空位形成能较高^[72,73], MAX 相中的空位主要是 A 和 X 空位^[73], 下面主要就其特点和对性能的影响进行介绍。

研究表明, A 空位的形成能比较低, 约为 2 eV ^[73]。MAX 相容纳 A 空位的能力比较强。计算发现 Ti_2AlC 中可容纳多达 50% 的 Al 空位^[74]。在实验上, Zhang 等人^[75]用电子探针分析发现 $Ti_3Al_{1-x}C_2$ 中的 Al 在局部区域可以缺位 50% ~ 64%。A 空位沿着基面迁移, 其能垒一般小于 1 eV (Ti_2AlC 中为 0.83 eV ^[76]、 Ti_3AlC_2 和 Ti_3SiC_2 中为 0.9 eV ^[73])。Ti-Al-C 体系中 Al 空位的容纳能力强、空位形成能低、易迁移的特点是这个体系能形成致密的保护性氧化膜 (Al_2O_3) 的关键^[77]。

Ti_2AlC 、 Ti_3AlC_2 、 Ti_3SiC_2 中的 C 空位形成能和 Al 空位形成能相当, 为 $2 \text{ eV} \sim 3 \text{ eV}$ (Ti_3AlC_2 中为 2.8 eV ^[73]、 Ti_3SiC_2 中为 2.1 eV ^[73])。但其迁移能垒是 Al 空位的 3 ~ 4 倍 (Ti_2AlC 中为 3 eV ^[76]、 Ti_3AlC_2 中为 3.5 eV ^[73]、 Ti_3SiC_2 中为 3.6 eV ^[73])。C 空位相对来说比较难迁移。X 空位已在 Ti_3AlC_{2-x}

($x \approx 0.20$)^[78]、 $\text{Ti}_4\text{AlN}_{3-x}$ ($x \approx 0.11$)^[40]、 $\text{V}_4\text{AlC}_{3-x}$ ($x \approx 0.31$)^[44]等中得到了证实。实际上, 单相 MAX 相样品往往也只有存在有一定量的 X 缺位时才能合成^[78]。

目前学术界还没有对 Al 空位的分布状态进行研究, 但倾向于认为其分布是无序的。实验^[40,44,60]和理论^[60,79]研究表明“413”相 [$\text{Nb}_4\text{AlC}_{3-x}$ 、 $\text{Ti}_4\text{AlN}_{3-x}$ 、 $\text{V}_4\text{AlC}_{3-x}$ 、 $(\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5})_4\text{AlC}_{3-x}$ 等] 中的 X 空位最可能占据 $P6_3/mmc$ 空间群的 $2a$ 位置。X 空位在 $2a$ 位置上基本上是无序的, 但 $\text{V}_4\text{AlC}_{3-x}$ 和 $\text{Nb}_4\text{AlC}_{3-x}$ 是例外。Etzkorn 等人^[44]研究发现 $\text{V}_4\text{AlC}_{3-x}$ ($x \approx 0.31$) 单晶中的空位在 1300°C 可以有序化生成 $\text{V}_{12}\text{Al}_3\text{C}_8$ 。Zhang 等人^[60]研究发现在热压烧结 $\text{Nb}_4\text{AlC}_{3-x}$ 中绝大部分是碳空位有序相 $\text{Nb}_{12}\text{Al}_3\text{C}_8$ 。引入碳空位会使 MAX 相的内聚能升高, 使得其六方结构不稳定^[80, 81]。 $\text{V}_{12}\text{Al}_3\text{C}_8$ 和 $\text{Nb}_{12}\text{Al}_3\text{C}_8$ 中的有序碳空位的稳定策略包括以下两方面: 占据 $2a$ 位置, 只破坏结合力较弱的 Nb-C 键; 形成 3NN 等边三角形空位网络^[60]。

碳空位有序相是低温相。当温度升高, 无序分布的构型熵对吉布斯自由能的贡献增大, 空位的有序度会下降甚至变成无序结构^[63]。如果有序-无序相变转化不完全, 在样品中就会形成畴结构, 比如在 TiC_{1-x} ^[82]和 VC_{1-x} ^[83-85]中就存在有序-无序畴、反相畴、Axial 畴等。这些畴的数量、结构会影响碳化物的电学性能^[86]、力学性能和变形行为^[69, 87]。图 3 (a) 是 $\text{Nb}_4\text{AlC}_{3-x}$ 中无序分布碳空位示意图。这些无序的碳空位会有序化形成 $\text{Nb}_{12}\text{Al}_3\text{C}_8$ [图 3 (b)]。有序区域和无序区域共存会导致大量的畴结构。图 3 (c, d) 是畴界的形成示意图。电子衍射分析表明畴界的错排矢量为 $1/3\langle\bar{1}010\rangle$, 和图 3 (c, d) 中的模型分析一致。这种有序-无序畴 [图 4 (a, b)] 的大小可以通过热处理工艺来调控。热压烧结样品中的畴在亚微米量级 [图 4 (c)], 但经过 1400°C 保温 30 min 再“淬火”, 畴的宽度减小到 20 nm 左右 [图 4 (d)]。

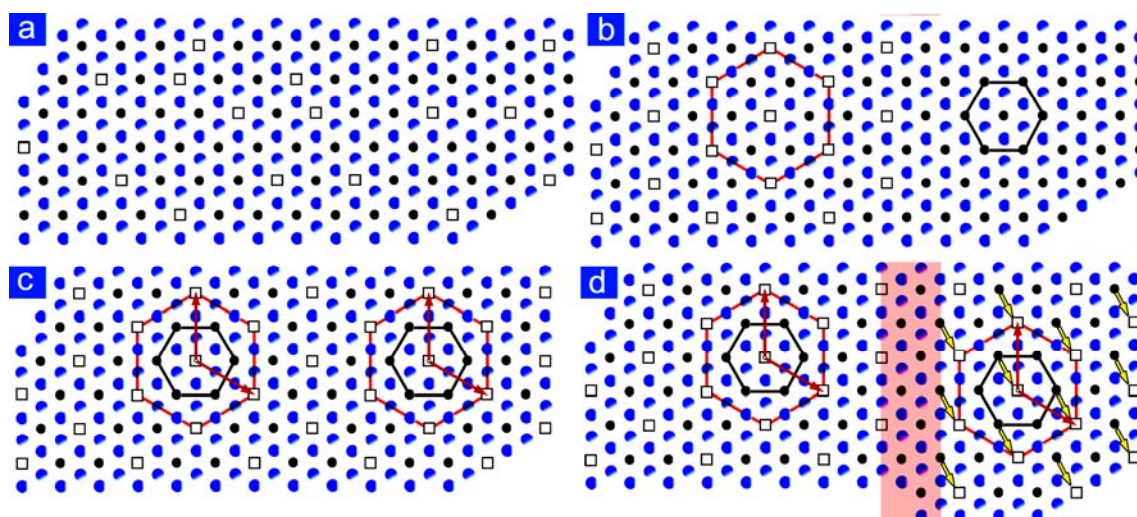


图 3 (a) 碳空位在 (0001) 无序分布。黑色小球代表碳原子, 方框是碳空位。灰色和蓝色小球分别是位于碳原子面下方和上方的 Nb 原子。(b) 碳空位在左边有序化。(b) 中红色正六边形是碳空位有序化后形成的子晶格, 对应于 $\text{Nb}_{12}\text{Al}_3\text{C}_8$; 黑色正六边形是碳原子的子晶格, 对应于 $\text{Nb}_4\text{AlC}_{3-x}$ 。(c) 左右两边的碳空位的子晶格没有相互错动, 不形成畴界。(d) 左边和右边的碳空位子晶格相互平移了 $1/3\langle\bar{1}010\rangle$ ($\text{Nb}_{12}\text{Al}_3\text{C}_8$ 晶格), 以黄色箭头标示, 从而形成畴界 (粉红色区域)。

Figure 3 (a) Disordered carbon vacancy on (0001). Black balls and squares are carbon atoms and vacancies. Gray and blue balls represent Nb atoms above and below the carbon layer. Carbon vacancies become ordered on the left-hand side in (b), where the red and black hexagons outline the sub-lattice of $\text{Nb}_{12}\text{Al}_3\text{C}_8$ and carbon-vacancy-disordered $\text{Nb}_4\text{AlC}_{3-x}$. The sub-lattice of carbon vacancy on the left side and right side in (c) has no relative mismatch during the ordering process. (d) The sub-lattice of carbon vacancy on the left side and right side are shifted by $1/3\langle\bar{1}010\rangle$ ($\text{Nb}_{12}\text{Al}_3\text{C}_8$ lattice), as illustrated by the yellow arrows. A domain boundary forms in the region highlighted in pink.

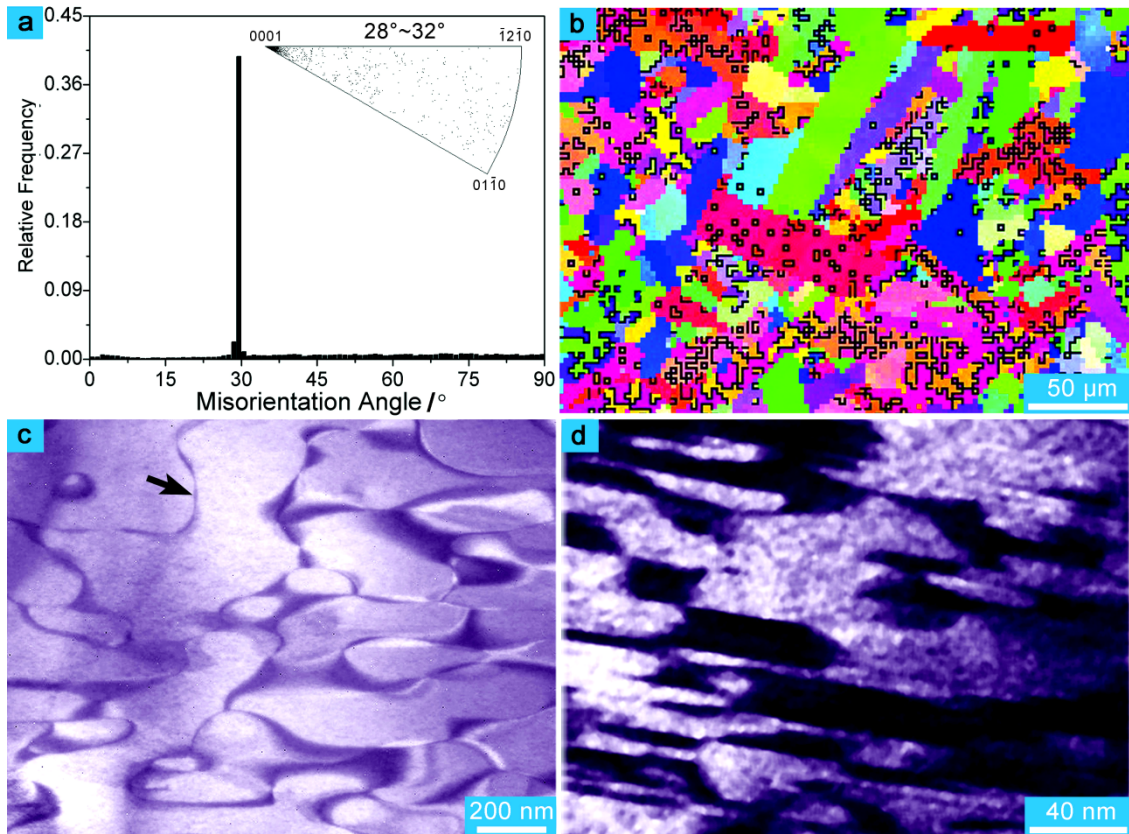


图 4 (a) 错配角分布图。插图是旋转轴分布图。(b) 电子背散射衍射图。黑色表示 $30^\circ/[0001]$ 畴界^[92]。(c) 热压烧结样品及 (d) 在 1400°C 保温 30 min 再快冷 (冷却速率 175°C/s) 样品中的有序-无序畴。黑色衬度是 $\text{Nb}_4\text{AlC}_{3-x}$, 亮色区域是 $\text{Nb}_{12}\text{Al}_3\text{C}_8$ 。箭头所示的带状是畴界。

Figure 4 (a) Misorientation-angle plot of as-synthesized $\text{Nb}_4\text{AlC}_{3-x}$. The inset is the distribution of the rotation axis plotted in inverse pole figure. (d) Electron back-scattered diffraction orientation map. The $30^\circ/[0001]$ boundaries are highlighted with black lines^[92]. The order-disorder domains in the (c) as-synthesized and (d) annealed at 1400°C for 30 min followed by cooling in the air with a rate of 175°s . The bright and dark regions are $\text{Nb}_{12}\text{Al}_3\text{C}_8$ and $\text{Nb}_4\text{AlC}_{3-x}$. The arrow marks the domain boundaries.

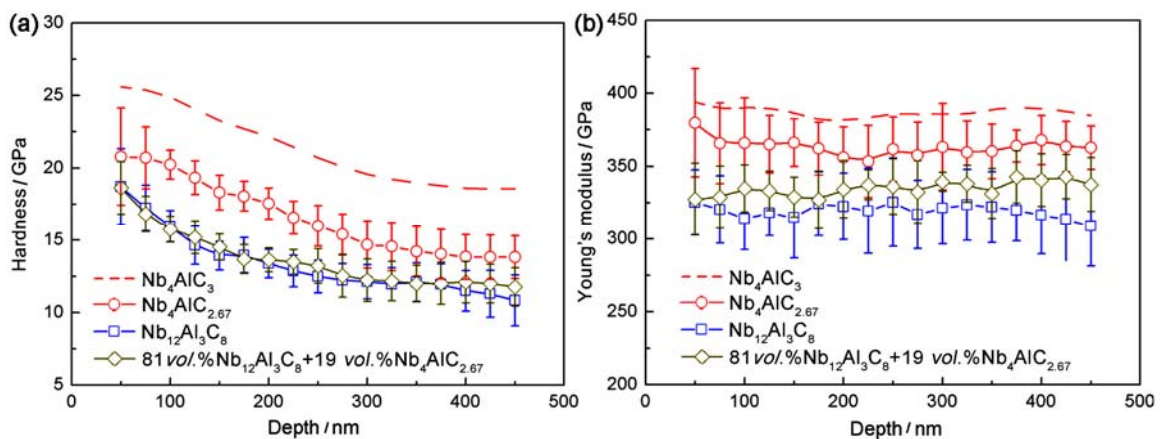


图 5 $\text{Nb}_4\text{AlC}_{3-x}$ 的 (a) 硬度及 (b) 杨氏模量随丫头压入深度的变化曲线^[88]

Figure 5 The depth dependence of (a) hardness, (b) Young's modulus determined by nanoindentation^[88] for $\text{Nb}_4\text{AlC}_{3-x}$

研究表明 $\text{Nb}_4\text{AlC}_{3-x}$ 中的碳空位及其有序化会降低材料的硬度和杨氏模量 (图 5)^[88]。目前几乎没有文献系统报道过空位对 MAX 相力学性能影响的研究。

学术界对空位对物理性能的影响更感兴趣,但目前也还没有非常系统的研究。第一原理计算表明:A空位可以提高介电性能^[89];X空位会降低超导温度(Nb₂SC_{1-x})^[90],增加费米能级处的态密度,提高电子导电能力(Ta₄AlC₃^[81]、Ti₃SiC₂^[80])。实验结果和理论计算有很大不同。Yu等人^[91]发现X空位会使电阻率 ρ 和 $d\rho(T)/dT$ 升高,例如Ti₂AlN、Ti₂AlC或Ti₂AlC_{0.5}N_{0.5}中在X位形成10%~15%的空位时会使 $d\rho(T)/dT$ 增倍。

2.2 固溶体

MAX相家族成员晶体结构的相似性和化学成分的多样性使得可以在M、A和X位形成种类繁多的固溶体^[93]。由于M位成分的可调制性非常大(见图2),目前研究得最多的是M位固溶体。如果M₁_{n+1}AX_n和M₂_{n+1}AX_n都是稳定存在的,那么M1和M2往往能形成无限互溶置换固溶体(M₁_{1-x}M₂_x)_{n+1}AX_n,对n=1的MAX相来说尤其如此,比如(Ti_{0.5}V_{0.5})₂AlC、(Ti_{0.5}Nb_{0.5})₂AlC、(V_{0.5}Nb_{0.5})₂AlC、(V_{0.5}Nb_{0.5})₄AlC₃等^[93]。现有研究表明n=1的MAX相中M位的掺杂原子是无序占据的^[94]。Dahlqvist等人计算^[95]发现(Ti_{1/2}M_{1/2})₂AlC(M=V、Ta、Nb、Cr、Mo、W)中M元素在0K时的有序占据构型(即某个过渡族金属元素层全是M,而没有Ti)比无序构型的能量更低,但只有(Ti_{1/2}M_{1/2})₂AlC(M=V、Ta、Nb)的有序构型能稳定存在,且其有序-无序转变温度 T_{O-D} 远低于合成温度,因此合成的样品不是有序占据构型。Ingason等人^[96]计算发现(Cr_{1-x}Mn_x)₂GeC在0K时Mn原子有序占据构型的能量比无序占据构型的要低,但当温度升高(x=0.25结构的 T_{O-D} 约为600K,也远低于合成温度),构型熵对吉布斯自由能的贡献增大,无序占据构型更稳定。需要指出的是,这类有序化占据构型可能在薄膜沉积等非平衡条件下实现。目前已经合成了固溶体有序相(Zr_{1/3}V_{2/3})₂AlC、(Y_{1/3}Mo_{2/3})₂AlC、(Sc_{1/3}Mo_{2/3})₂AlC^[59, 97]。原子尺寸效应是这些化合物的 T_{O-D} 比合成温度高的关键因素^[59]。当n≥2时,每个n值的MAX相中可以稳定存在的化合物不到10种。如果M₁_{n+1}AX_n或M₂_{n+1}AX_n中的一种不能稳定存在,M1和M2通常不能实现高浓度固溶。如果在一些条件下形成固溶度非常大的固溶体,往往会形成新的MAX相。尽管V₃AlC₂、Cr₃AlC₂、Cr₄AlC₃、Mo₃AlC₂、Mo₄AlC₃不存在,但(V_{1/2}Cr_{1/2})₄AlC₃^[35]、(V_{1/2}Cr_{1/2})₃AlC₂^[35]、(Ti_{1/3}Cr_{2/3})₃AlC₂^[37]、(Ti_{1/3}Mo_{2/3})₃AlC₂^[39]、(Ti_{3/8}Cr_{5/8})₄AlC₃^[37]、(Ti_{1/2}Mo_{1/2})₄AlC₃^[46]却可以稳定存在。当n≥2时,MAX相中M原子有多个Wyckoff位置。比如n=2时M占据P6₃/mmc的2a(0,0,0)和4f(1/3,2/3,z)(z为变量);n=3时M占据P6₃/mmc的4e(0,0,z)和4f(1/3,2/3,z)。固溶原子倾向于占据某个特定Wyckoff位置,而不是在每个位置上无序占据。Caspi等人^[94]研究发现(V_{1/2}Cr_{1/2})₃AlC₂中的2a位置完全被V占据,27%的4f位置被V占据,另外73%被Cr占据。Liu等人^[37]研究发现(Ti_{1/3}Cr_{2/3})₃AlC₂中的Ti占据2a位,Cr占据4f位。Anasori^[39]在(Ti_{1/3}Mo_{2/3})₃AlC₂中也发现了类似的规律。(V_{1/2}Cr_{1/2})₄AlC₃中V占据32%的4e位置和84%的4f位置,Cr占据68%的4e位置和16%的4f位置^[94]。(Ti_{1/2}Mo_{1/2})₄AlC₃中Ti占据23%的4e位置和86%的4f位置,Mo占据77%的4e位置和14%的4f位置^[46]。Dahlqvist等人用第一原理计算发现(Ti,M)_{n+1}AlC_n(n=2,3;M=V、Ta、Nb、Cr、Mo、W)中M有序占据的结构在0K都可以稳定存在。(Ti_{1/3}M_{2/3})₃AlC₂(M=Cr、Mo、W)和(Ti_{1/2}M_{1/2})₄AlC₃(M=Mo、W)的 T_{O-D} 高于其合成温度(约1773K),因此可以合成有序占据构型。其它化合物的 T_{O-D} 远低于合成温度,因此不能形成有序占据构型。作者认为这些有序占据构型,M占据靠近Al层的4f(n=2)或4e(n=3)位置,能稳定存在的原因是:Ti对能量比较高的M和C以面心立方堆垛方式排列的原子构型进行了调制;M具有比Al更大的电负性,使得填充Al-Al反键轨道的电子数目减少^[95]。Ti、V、Cr、Mo的电负性依次增大,这可以较好地解释为什么(V_{1/2}Cr_{1/2})₃AlC₂、(Ti_{1/3}Cr_{2/3})₃AlC₂和(Ti_{1/3}Mo_{2/3})₃AlC₂中靠近Al层的4f、(V_{1/2}Cr_{1/2})₄AlC₃和(Ti_{1/2}Mo_{1/2})₄AlC₃中近Al层的4e主要是被Cr、Mo占据。

早期对 MAX 相固溶体的研究主要是通过掺杂固溶原子来提高其强度、硬度等力学性能^[98-102]。近年来, 学术界将更多的目光投向了对 MAX 相的热膨胀系数^[103]、电阻^[91,98,104,105]、磁性^[96,106-113]等物理性质的调控。这里主要介绍 M 位固溶来调控磁性。

研究表明 Cr_2GeC 的基态是反铁磁态^[114], 铁磁态是亚稳态的 (需要指出的是, 也有研究认为 Cr_2GeC 的基态是非自旋极化的^[115]), Mn 掺杂后会诱导铁磁性极化^[115]。虽然 Mn_2GeC 不存在, 但是用 Mn 部分替代 Cr 后形成的 $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{GeC}$ 却可以稳定存在且具有磁性, 其 M 位 (Cr 或 Mn) 的平均磁矩随掺杂 Mn 的含量升高而增加^[111], 其居里温度随 Mn 含量增加而升高^[107] (居里温度在掺杂近 20% 时增加至室温附近^[115])。 $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{GeC}$ 的磁特性 (铁磁或者反铁磁) 依赖于 Mn 的浓度及 Cr 和 Mn 在晶格中的原子构型。铁磁态和反铁磁态之间的竞争结果依赖于局部化学成分和 M 位的有序状态^[111]。Ingason^[96]通过超高真空磁控溅射的方法在 MgO (111) 基片上首次合成了在室温具有磁性的 $(\text{Cr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25})_2\text{GeC}$ 单晶薄膜, 其在 50 K 时的饱和磁矩是每个 Mn 原子 $0.36 \mu_B$, 剩余磁矩是每个 Mn 原子 $0.031 \mu_B$ 。 Mn_2GaC 的剩余磁矩比 $(\text{Cr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25})_2\text{GeC}$ 要高些: 在 50 K 的剩余磁矩为每个 M (Mo 或 Mn) 原子 $0.3 \mu_B$ ^[112], 剩余磁矩为每个 $0.15 \mu_B$ 。用 Mo 替代 50% 的 Mn 后, 其磁性进一步增强。 $(\text{Mo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_2\text{GaC}$ 薄膜 (约 50 nm 厚) 具有目前 MAX 相中最高的剩余磁矩: 在 3 K 时的剩余磁矩为每个 M (Mo 或 Mn) 原子 $0.35 \mu_B$ (饱和磁矩为 $0.66 \mu_B$)。和 $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{GeC}$ 类似, 其磁特性也是取决于铁磁和反铁磁之间的竞争^[106]。

2.3 位错

从常见的六方密堆 (HCP) 金属滑移系和 c/a 的关系来看, c/a 越大, 基面位错 (柏氏矢量为 \mathbf{a} 的位错) 越倾向于在基面滑移^[116]。MAX 相的 c/a 可以粗略地认为等于 $2n$ (n 是通式 $\text{M}_n\text{A}_m\text{X}_{n-m}$ 中的变量)。“211”相的 c/a 为 $3.5 \sim 4.6$; “312”相的 c/a 为 $5.8 \sim 6$; “413”相的 c/a 为 $7.7 \sim 7.8$ 。对 MAX 相这种超大 c/a 的六方结构来说, 基面位错更倾向于在基面滑移。大量研究发现, 单轴加载变形的 MAX 相中位错属于基面滑移系^[117-121]。这些位错倾向于垂直于基面形成位错墙^[119] [图 6 (a)], 或者在晶界塞积形成位错列^[122] [图 6 (b)]。位错列在基面聚集会导致基面的弯曲; 两列符号相反的刃型位错组成的位错墙就可以形成扭折带^[119]。如果变形量比较大, MAX 相中的位错组态往往比较复杂, 除了前面提到的比较规则的位错组态, 往往还有非常复杂的、杂乱无章的、相互缠绕的位错团。图 6 (c) 是 Ti_2AlN 在 320 MPa 气压束缚下压缩 7% 后的位错形貌。这些杂乱的基面位错相互反应生成一些位错网络^[118]。占迅^[123]在研究 1100°C 压缩 8% 的 Ti_3AlC_2 中的位错时发现, 杂乱的位错偶尔会聚集成位错胞这种低能位错组态 [图 6 (d)], 在胞壁也有大量位错反应。Guitton 等人对 MAX 相中基面位错反应进行了系统研究。根据图 6 (e) ~ (h) 中的暗场像相貌, 作者发现这些位错反应是经典的位错节点反应: $1/3[\bar{1}2\bar{1}0] + 1/3[\bar{1}\bar{1}20] \rightarrow 1/3[\bar{2}110]$ (与位错片段对应的是 $2 + 3 \rightarrow 5$; $1 + 4 \rightarrow 5$)。需要指出的是这些基面位错除了相互反应外, 还可以形成位错偶极子^[123]。

虽然 MAX 相在基面上的弹性各向异性比较小^[125, 126], 但 MAX 相中倾向于形成螺型、 30° (位错线和柏氏矢量的夹角)、 60° 和刃型全位错^[126]。这意味着位错线倾向于沿着 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 或 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 。Gouriet 等人^[126]研究发现 30° 和 60° 全位错的 Peierls 应力要比螺型和刃型位错高约 50% (螺位错和刃位错的 Peierls 应力相当)。因此 30° 和 60° 全位错最不容易滑移, 也最容易在透射电镜中观察到。同时, 作者还认为位错线趋向于沿前述的特定方向是由于位错间和弹性作用相关的自组装行为。对于这一点, 目前还没有更清晰的认识。要了解这种位错间的弹性作用及其组态演化, 分子动力学或相场模拟比第一原理计算更合适^[127]。虽然目前还缺乏适用于 MAX 相的可靠的三元体系势函数, 但已有研究人员尝试用第一原理分子动力学来研究 MAX 相^[128, 129], 这为用其来研究位错带来了曙光。

Gouriet 等人率先对 MAX 相的位错核心结构进行了研究。作者利用第一原理计算出广义层错能

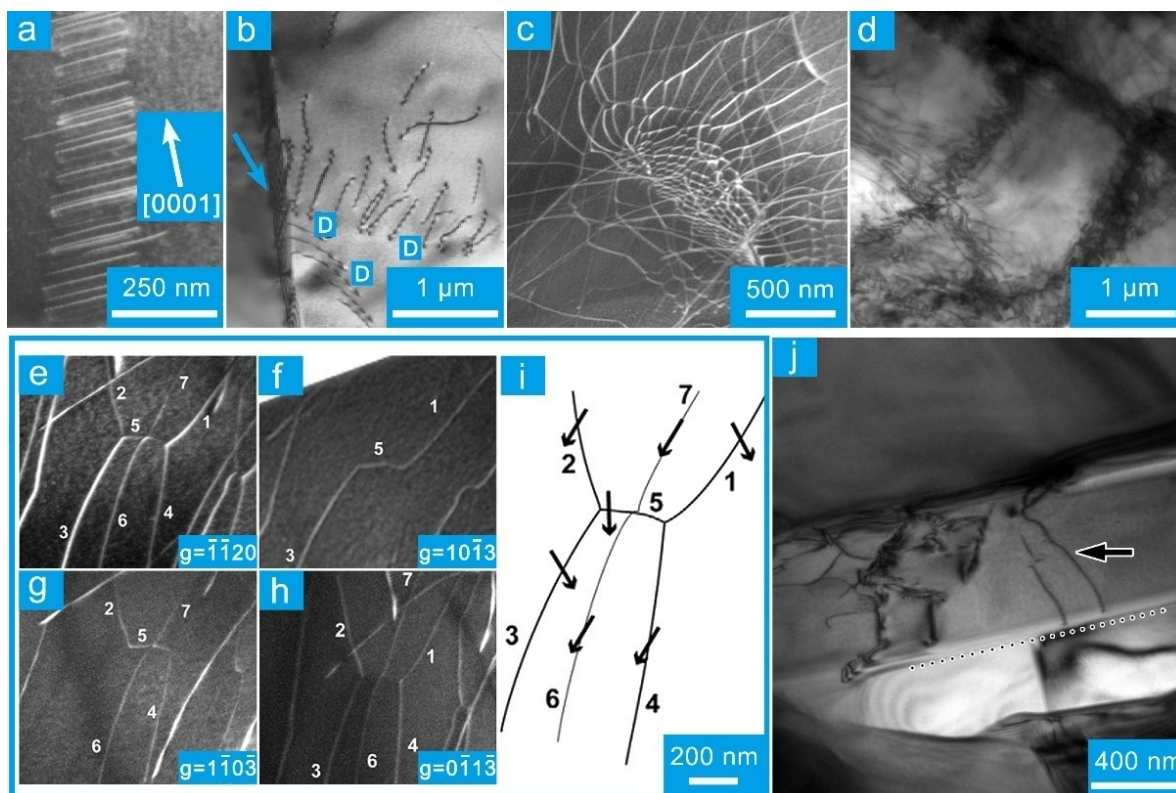


图 6 MAX 相中典型基面位错组态: (a) Ti_3SiC_2 中的位错墙^[119]; (b) Ti_3SiC_2 中在晶界处塞积的基面位错列 (用 D 标示位错列, 用箭头标示晶界)^[122]; (c) Ti_2AlN 中杂乱无章的基面位错及其反应生成的位错网络^[118]; (d) Ti_3AlC_2 中的位错胞^[123]。(e)~(i) 是对位错反应的衍衬分析^[118], (e)~(h) 中用来成像的衍射矢量标于右下角, (i) 是位错反应的示意图。位错段 1 和 3 的柏氏矢量是 $1/3[\bar{1}\bar{1}20]$; 2、4、6、7 的柏氏矢量是 $1/3[\bar{1}2\bar{1}0]$; 5 的柏氏矢量是 $1/3[\bar{2}110]$ 。(j) Ti_3AlC_2 中非基面滑移系位错。白色点画线标示基面。黑色箭头标示的是属于非基面的位错片段^[124]。

Figure 6 Typical dislocation configurations in MAX phases. (a) Dislocation wall in Ti_3SiC_2 ^[119], (b) dislocation arrays (denoted as D) in Ti_3SiC_2 piled up near the grain boundary (marked by the arrow)^[122], (c) non-regular dislocations and dislocation networks formed by dislocation reactions in Ti_2AlN ^[118], (d) dislocation cells in Ti_3AlC_2 ^[123]. (e)~(i) Diffraction contrast analysis of the dislocation reactions^[118]. The diffraction vectors used for the imaging in (e)~(h) are provided at the lower right corner of each subfigure. (i) Illustration of the dislocation reactions. The Burgers vector for dislocation segments 1 and 3 is $1/3[\bar{1}\bar{1}20]$, that for 2, 4, 6 and 7 is $1/3[\bar{1}2\bar{1}0]$, and that for 5 is $1/3[\bar{2}110]$. (j) Non-basal slip dislocations (arrow) in Ti_3AlC_2 . Black dots illustrate the basal plane^[124].

(γ 面) 后, 再用 Peierls–Nabarro–Galerkin 模型计算了形成螺型、 30° 、 60° 和刃型位错的芯结构^[126]。通过对位错核心弛豫引起的节点位移的分析发现, $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 型全位错会分解为两个混合型的 $1/3 \langle 10\bar{1}0 \rangle$ 不全位错。螺位错分解为两个 30° 的不全位错; 刃位错分解为两个 60° 的不全位错; 30° 位错分解为一个螺位错和一个 60° 位错的不全位错; 60° 位错分解为一个刃位错和一个 30° 的不全位错。不全位错间的间距随位错线和柏氏矢量的夹角增大而增大, 但都低于 7 \AA 。因此实验上无法用衍衬成像的方法观察到。需要指出的是 Farber 等人^[122]和 Joulain 等人^[130]在层错端部观察到了不全位错。但该不全位错不是由全位错分解导致的, 而是由插入或拔出 MX 层导致的, 不能滑移。这一点将在层错部分详细分析。

临界切应力 (CRSS) 是决定位错滑移难易程度的重要指标。Gouriet 等人^[126]计算发现螺型、 30° 、 60° 和刃型位错在 0 K 的 Peierls 力分别为 611 MPa、830 MPa、680 MPa、957 MPa。其 CRSS 应该高于这些值。Barsoum 等人^[131]通过对高取向、粗晶粒 Ti_3SiC_2 变形的研究发现全位错的 CRSS 最小

为 36 MPa, 该值在 1300°C 降为 22 MPa。Barsoum 领导的课题组用初始扭折带 (IKB) 模型对 MAX 相在弹性段循环压缩变形时形成的滞后环进行拟合发现, MAX 相初始扭折带中的位错的 CRSS 在 100 MPa 以下^[4]。这和 Gouriet 等人模拟得到的数值差了一个数量级。为了准确测量 CRSS, 需要对 MAX 相单晶或者用聚焦离子束制备的微米柱进行压缩试验。近年来, MAX 相的单晶制备技术逐步成熟^[44, 132-134], 目前已经能制备出厘米级的单晶样品^[133]。相信随着研究的深入, 制备出可以进行力学性能表征的单晶以确定 CRSS 是有可能的。虽然陶瓷样品在室温基本没有塑性, 但从 Brüsewitz 等人^[135]对某些取向的 Ti_2InC 和 Ti_4AlN_3 微米柱测得的压缩曲线来看, 微尺度的 MAX 相可以发生一定程度的塑性变形, 因此通过此法应该可以比较准确地确定 CRSS。同时, 第一原理分子动力学模拟也已用于 MAX 相研究^[128, 129], 通过原子尺度的计算模拟来确定 CRSS 的研究也必将越来越深入。

目前学术界认为未变形的或经过单轴、简单载荷变形的 MAX 相中位错都是基面位错, 且属于基面滑移系。对 MAX 相中的键合特征以及广义层错能的研究表明, 剪切 M-A 的基面滑移最容易进行。沿着非基面剪切会破坏 M_6X 八面体, 这种变形不容易发生。Zhang 等人^[92]研究发现 $Nb_{12}Al_3C_8$ 的位错属于 $1/3\langle 01\bar{1}0 \rangle$ 型不全位错, 但不全位错间不含层错。作者对 $Nb_{12}Al_3C_8$ 中不同原子面滑移构型分析表明 [图 5 (a) ~ (g)], 只有剪切 Nb-Al 键的滑移才会产生这种非传统的不全位错, 从而证实了 MAX 相中的基面位错是剪切 M-A 产生的。同时对其位错的应变分析直接表明位错核芯在 Nb-Al 面间。但需要指出的是, 非基面滑移也已在复杂加载条件下变形后的 MAX 相中观察到。Guitton 等人^[136]在 350 MPa 气压束缚下于 900°C 压缩 4.5% 的 Ti_2AlN 中观察到了非基面位错片段。同时, 作

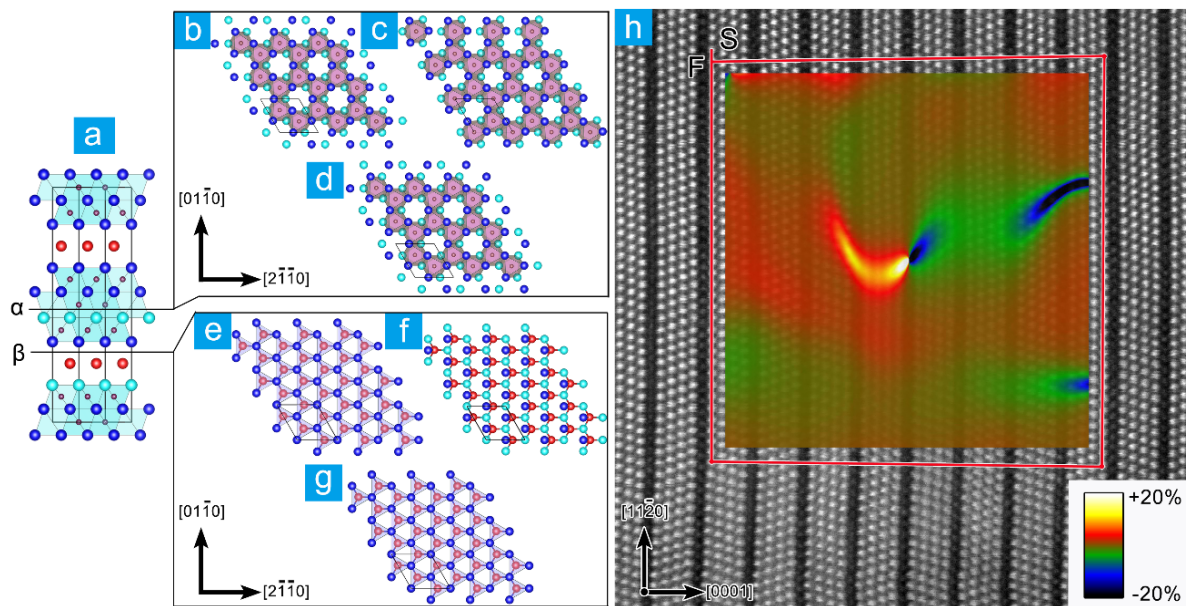


图 7 (a) $Nb_{12}Al_3C_8$ 单胞沿 $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ 投影图。(b)~(d)、(e)~(g) 分别是沿着 α 、 β 面滑移不同位移后的原子构型图。滑移是指 α 、 β 面上部原子相对于下部原子整体滑移: (b, e) $\mathbf{u} = 0$, (c, g) $1/3[01\bar{1}0]$, (d) $[01\bar{1}0]$, (f) $1/6[01\bar{1}0]$ 。(h) 含有混合位错的 HAADF-STEM 原子分辨率照片。伯格斯回路始于 S、终于 F, 伯格斯矢量为 $1/6\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 。伯格斯回路内的插图是用几何相位分析的沿垂直方向的拉应变分布图。图摘自文献[92]

Figure 7 (a) Projection of the $Nb_{12}Al_3C_8$ unit cell along $\langle 01\bar{1}0 \rangle$. (b) ~ (d), (e) ~ (g) are the atomic configurations for the slip along the α and β basal plane, respectively. The slip was introduced by shifting the part right above α or β plane with respect to the lower part by a displacement (b, e) $\mathbf{u} = 0$, (c, g) $1/3[01\bar{1}0]$, (d) $[01\bar{1}0]$, (f) $1/6[01\bar{1}0]$. (h) Atomic-resolution HAADF-STEM image of a mixed type dislocation superimposed with the strain map generated by geometric phase analysis. The Burgers circuit illustrated in (h) starts at S and ends at F, indicating a disregistry of $1/6\langle 11\bar{2}0 \rangle$. The inset is the ϵ_{yy} strain map. The figures are adapted from Ref. [92].

者还发现基面位错可以从基面交滑移至柱面或第一级金刚石滑移面^[136]。在局部应力非常高且应力状态比较复杂时,非基面滑移更明显^[137]。Shein 等人在 Ti_3SnC_2 的纳米压痕中不但观察到了基面位错在第一级金刚石滑移面间的交滑移,还观察到了非基面位错 ($a+c$) 在第一级和第二级金刚石滑移面间的交滑移。 $(a+c)$ 位错的柏氏矢量长度 18.9 Å。目前学术界对这种超长柏氏矢量的位错 (HfAl_4C_4 也存在 21.9 Å 的螺位错^[138]) 认识还相当有限,其位错性质、芯结构及其稳定机制都需从实验和模拟等多方面做进一步研究。需要强调的是,在单轴加载下的低应变速率变形样品中也已观察到非基面滑移 [图 6 (j)]^[124]。

2.4 层错

当全位错分解为不全位错之后,在全位错之间的滑移面上、下两层原子的堆垛和完美晶体中的排列不同,从而形成层错。六方结构材料中,基面全位错的柏氏矢量为 $1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 。全位错可以

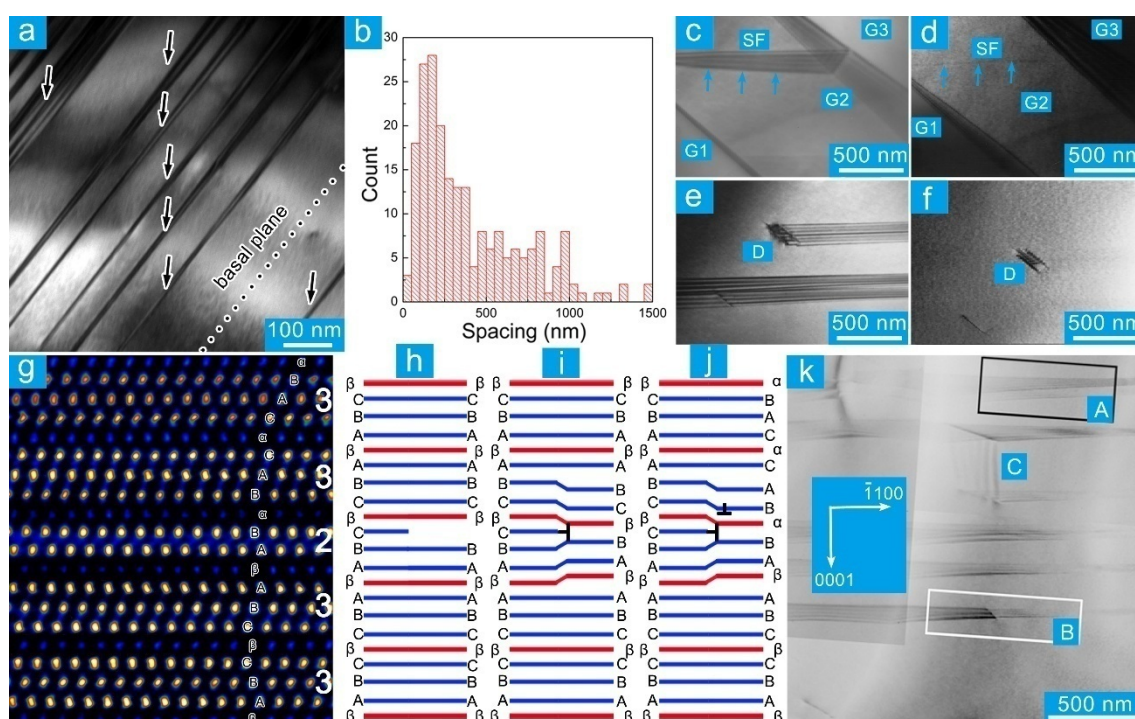


图 8 $\text{Nb}_{12}\text{Al}_3\text{C}_8$ 中层错的 (a) 透射电镜形貌像和 (b) 层错间距的统计图。(a) 中点状线示意基面。(c)~(f) Ti_3SiC_2 中的层错 (SF) 及位错^[122]。用于成像的衍射矢量是 (c) $g = (0\bar{1}14)$ 和 (d) $g = (1\bar{2}10)$ 。G1、G2、G3 表示晶粒。箭头标示出了 SF。(e) 一端终止于晶界、一端终止于不全位错 D 的层错形貌。(f) 中 SF 消光,只有 D 显示衬度。(g) Ti_3AlC_2 中的层错的 HAADF-STEM 原子分辨图像。图中“3”表示是正常的 Ti_3AlC_2 堆垛;“2”表示抽出一“TiC”层后形成的层错。亮点是 Ti,暗点是 Al。(h)~(j) 层错和不全位错形成示意图。 \uparrow 表示位错。(k) Ti_4AlN_3 中几种典型的层错形貌^[130]。A 是贯穿晶粒的层错,B 是含有不全位错的层错,C 是垂直于基面的层错。

Figure 8 (a) TEM morphology of SFs in $\text{Nb}_{12}\text{Al}_3\text{C}_8$. The dotted line illustrates the basal plane. (b) Statistic histogram of the spacing between SFs. (c)~(f) SFs and dislocations in Ti_3SiC_2 ^[122]. (c) and (d) are recorded with $g = (0\bar{1}14)$ and $g = (1\bar{2}10)$, respectively. G1, G2, and G3 denote different grains. The SF is marked by arrows. (e) Typical bright field TEM morphologies of SFs which are bounded by partial dislocations (D) and grain boundaries (not shown here). (f) The SFs are out of contrast and only partial dislocations are visible. (g) Atomic-scale HAADF-STEM image of SF in Ti_3AlC_2 . “3” represents the normal stacking of Ti_3AlC_2 , while “2” denotes the SF formed by the extraction of one “TiC” layer. The bright and dim dots are Ti and Al atoms. (h)~(j) Formation of SF in Ti_3AlC_2 , where the red and blue lines are A and M plane, respectively. The dislocations are marked by \uparrow . (k) Typical TEM morphologies of SFs in Ti_4AlN_3 ^[130], including those running through the grain (A), bounded by partial dislocations (B), perpendicular to the basal plane (C).

分解为 $1/3\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 型不全位错和层错 (SF) ^[116]: $1/3[11\bar{2}0] \rightarrow 1/3[10\bar{1}0] + \text{SF} + 1/3[01\bar{1}0]$ 。热压合成的 MAX 相样品中就存在有大量层错, 层错相互平行, 且平行于基面 [图 8 (a) 箭头所示]。其间距大约为 100 nm ~ 200 nm [图 8 (b)]。Farber 等人^[122]研究发现 Ti_3SiC_2 的层错可分为两种形态。一种贯穿整个晶粒, 如图 8 (c) 和 (d) 所示, SF 贯穿晶粒 G2。用 $g = (0\bar{1}14)$ 成像时层错显示黑白相间的衬度, 但用 $g = (1\bar{2}10)$ 成像时层错消光。因此层错矢量为 $1/3\langle 10\bar{1}\alpha \rangle$ (α 的值不能具体确定。原文作者认为层错矢量平行于 $[0001]$ 是不对的)。另外一种层错组态是层错一端终止于晶界, 另一端终止于晶粒内部的不全位错 D [见图 8 (e) 和 (f)]。Yu 等人^[139]认为 Ti_3SiC_2 中的这种层错和面心立方结构中的内禀、外禀层错类似, 是由 Ti_3SiC_2 中插入或拔出 TiC 片层导致的。这一观点在后来 Joulain 等人研究 Ti_4AlN_3 的层错时等到了证实。Joulain 等人^[130]发现 Ti_4AlN_3 中贯穿晶粒的层错占绝大部分, 终止于晶粒的层错只是偶尔观察到。贯穿晶粒的层错是由 Ti_4AlN_3 相中插入或拔出 TiN 片层导致, 其错排矢量为 $1/3\langle 10\bar{1}\alpha \rangle$ ^[130] (作者认为 $\alpha = n/6 + \delta$, n 为正整数, δ 是 α 偏离 $n/6$ 的部分。具体分析原子面间距可知 α 应该为 $n/10 + \delta$)。

图 8 (g) 是层错的 HAADF-STEM 高分辨像。图中“3”表示是正常的 Ti_3AlC_2 堆垛; “2”表示抽出一“TiC”层后形成的层错。在完美 Ti_3AlC_2 区域, Ti 和 Al 的堆垛可以描述为 CBA β ABC β CBA。相邻 Ti_3C_2 片层处于孪晶位向关系, Al 层 (β) 和第二近邻的 Ti (B) 的堆垛方式位置相同, 并和第一近邻的两层 Ti (A) 形成三菱柱结构。层错的产生并不改变 Al 层和第一和第二近邻 Ti 层的相对堆垛方式 [图 8 (g)]。图 8 (h) ~ (j) 示出了终止于晶粒内部的层错的形成过程。抽出一层 TiC 后形成层错 CBA β |BC β CBA (“|”表示层错位置), 错排矢量 $R = n/8 [0001]$ [图 8 (h) 和 (i)]。为了维持 Ti、Al 的局域堆垛方式, 需要发生以下滑移: $C \rightarrow B(\beta) \rightarrow A(\alpha) \rightarrow C$, CBA β |AB α BAC。错排矢量变为 $R = 1/3\langle 0\bar{1}10 \rangle + 1/8 [0001]$ [图 8 (j)]。抽出 (或插入) n 层 TiC 的错排矢量为 $R = n/3\langle 0\bar{1}10 \rangle + n/8 [0001]$ 。类似分析可知, “413”相中的层错矢量为 $R = n/3\langle 0\bar{1}10 \rangle + n/10 [0001]$ 。值得注意的是, 当引入层错后, 晶体结构会发生弛豫, 可能使得沿 c 方向的位移偏离理论值 ($n/8[0001]$ 、 $n/10[0001]$)^[92, 130]。

MAX 相中的层错, 不管是贯穿晶粒的还是终止在晶粒内部且含不全位错的, 都是由插入或拔出 MX 片层导致的。这样就可以很好地解释 Ti_4AlN_3 ^[130] 中观察到的贯穿晶粒的层错 [A, 图 8 (k)]、含不全位错的层错 [B, 图 8 (k)] 和垂直于基面的层错 [C, 图 8 (k)]。

这种碳化物在 MAX 相中内生而导致的层错在 MAX 相 (如 Ti_2AlC ^[52]、 V_2GeC ^[140]、 Ti_3AlC_2 ^[141, 142]、 Ti_3SiC_2 ^[139]、 Ti_4AlN_3 ^[130] 等) 中普遍存在。因此, MAX 相中的层错可以认为是“内生”于其中的 MX 片层导致的, 这种“内生”结构在 Ti_3AlC_2 和 TiC ^[143]、 Ti_2AlC 和 TiC ^[142, 144] 中也已观察到。当“内生”的 MX 片层厚度在单胞尺度时, 这种结构也可以看成是不同的 MAX 相“共生”, 比如 Ti_3AlC_2 和 Ti_2AlC ^[142, 144]、 Ti_2AlN 和 Ti_4AlN_3 ^[144]、 Ta_4AlC_3 和 Ta_6AlC_5 ^[33, 144, 145] 以及 Ta_2AlC 和 Ta_4AlC_3 ^[33, 144, 145]。研究表明, “211”相和“312”相有序“共生”可以生成几个原子层的“523”相, 比如 $(\text{V}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})_5\text{Al}_2\text{C}_3$ ^[35]、 $\text{Ti}_5\text{Ge}_2\text{C}_3$ ^[49]、 $\text{Ti}_5\text{Si}_2\text{C}_3$ ^[47]、 $\text{Ti}_5\text{Al}_2\text{C}_3$ ^[52]; “312”和“413”相有序“共生”可以生成几个原子层的“725”堆垛, 例如 $\text{Ti}_7\text{Ge}_2\text{C}_5$ ^[49]、 $\text{Ti}_7\text{Si}_2\text{C}_5$ ^[47, 55]、 $\text{Ti}_7\text{Ge}_2\text{C}_5$ ^[49]、 $\text{Ti}_7\text{Al}_2\text{C}_5$ ^[52]。这些共生相往往都是存在于薄膜样品, 在块体样品中鲜有报道。Zhang 等人^[54, 61]用摩尔比为 5:2.15:2.78 的 Ti 粉、Al 粉和石墨粉在 1580°C 热压烧结合成了 $\text{Ti}_5\text{Al}_2\text{C}_3$ 块体样品, 并用电子衍射和偏振拉曼光谱技术确定了其晶体结构。

2.5 晶界

晶界是晶粒取向不一致时产生的二维缺陷。一个晶粒相对于另外一个晶粒旋转一定角度 (旋转角 θ , 旋转轴 n , 共三个自由度) 且两个晶粒在某个晶面 (两个自由度) 相接触。晶界分为倾转晶界 (n 在晶界上) 和扭转晶界 (n 垂直于晶界) 两类。按旋转角又可以分为小角晶界 ($\theta < 10^\circ$) 和大角晶界 ($\theta > 10^\circ$)。小角晶界可以用 Frank 和 Billy 的位错模型来描述; 大角晶界可以用重合点阵模型 (CSL)、

O点阵位移模型、DSC点阵位移模型、多面体堆垛模型、结构单元模型等来描述^[116, 146, 147]。小角倾斜晶界可以看成是刃型位错墙：对称型只需一组刃型位错墙，非对称型需要两组刃型位错墙来描述。其倾转角 $\theta = b/D$ (b 是柏氏矢量的长度， D 是位错间距)。小角扭转晶界可以看成是螺型位错网。这些螺型位错网在一些情况下可以是矩形的网格，但更常见的是六方网格。其扭转角 $\theta = b/(\sqrt{3}l_h)$ (l_h 是六角位错网格边长)。混合型晶界则是螺型和刃型位错的组合^[148, 149]。

烧结MAX相中大部分是大角晶界^[150]。Benitez等人^[150]用电子背散射衍射技术分析了Ti₂AlC的晶界，发现烧结样品中几乎全是角度差大于10°的大角晶界，如图9(a)和(b)所示。经过循环压缩后，在具有中、高Schmid因子(0.25~0.5)的大角晶粒内部形成了大量的小角晶界[图9(c)~(f)]。变形后形成的小角晶界截面形貌可以分为三类：弯曲、半封闭；封闭的环；直线，如图9(d)~(f)。半封闭和封闭型对应的是由复杂位错组态构成的位错胞结构；直线型对应的是位错墙，极性相反的位错墙成对出现就形成扭折(组成每个位错墙的刃位错的符号相反)。目前对第三种小角晶界研究得较多，对前两种小角晶界认识还不充分。这里主要介绍第三种小角晶界——扭折和扭折带。

如图10(a)所示，形成扭折时往往会伴随有层间的脱离而形成裂纹。如果加上裂纹的贡献，扭折所产生的角度差可达12°~60°^[119]。这可以在变形后的样品中形成大量亚晶粒，使得晶粒数量增多(粗晶样品经循环压缩2次后晶粒可增加3.5倍)，导致晶粒细化^[150]。需要指出的是，MAX相中的扭折界面还可能包含部分扭转的成分。图10(b)和(c)所示的扭折就以倾转为主(约15°)，但也有扭

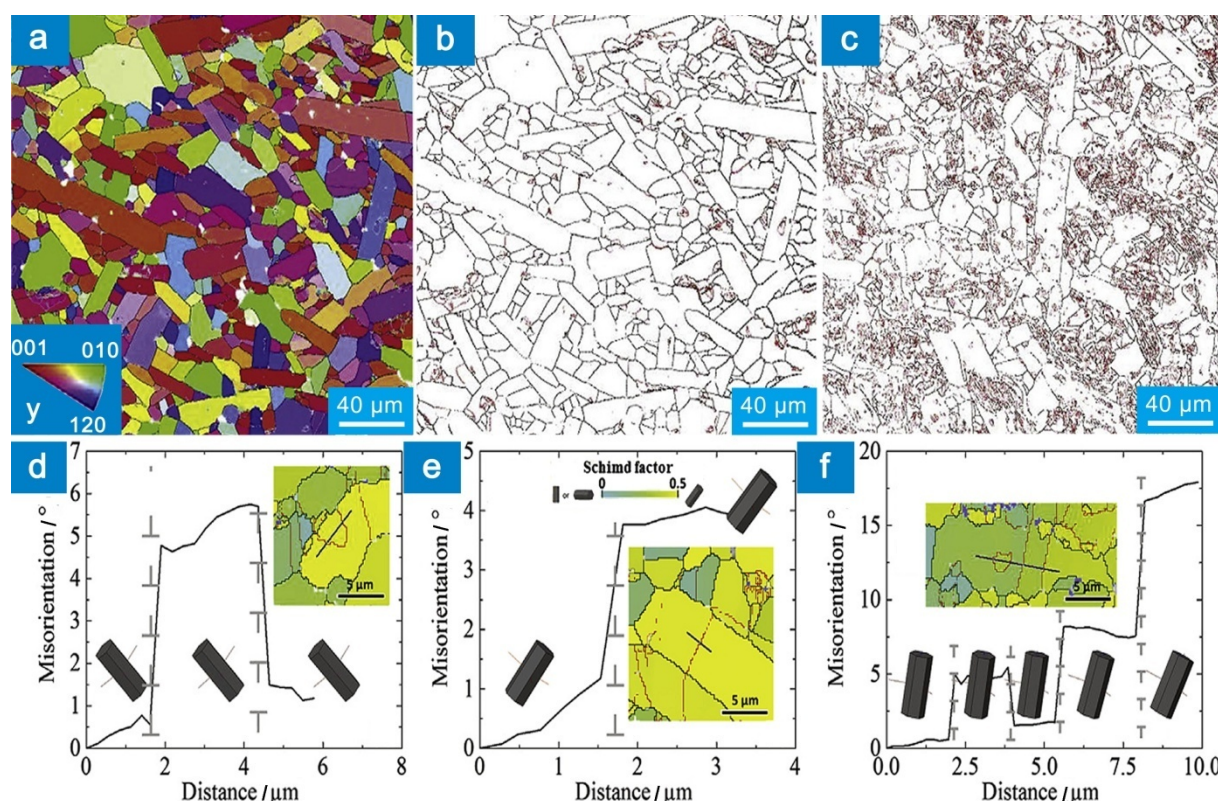


图9(a) Ti₂AlC粗晶样品的反极图。原始样品(b)和循环压缩后的样品(c)中的晶界分布图。小角晶界和大角晶界分别用红色和黑色线表示。(d)~(f)跨越小角晶界(或位错墙)的错配角的线分布。插图显示的是所分析晶粒的Schmid因子图。图摘自文献[150]。

Fig. 7 (a) Inverse pole figure map of Ti₂AlC with y-axis in the vertical direction. Grain boundary maps of the as-prepared (b) and cyclically compressed sample (c). The low and high angle grain boundaries are marked by red and black lines, respectively. (d)~(f) Misorientation profiles and unit cell orientations. Inserts show magnified Schmid factor maps. The figures are adapted from Ref. [150].

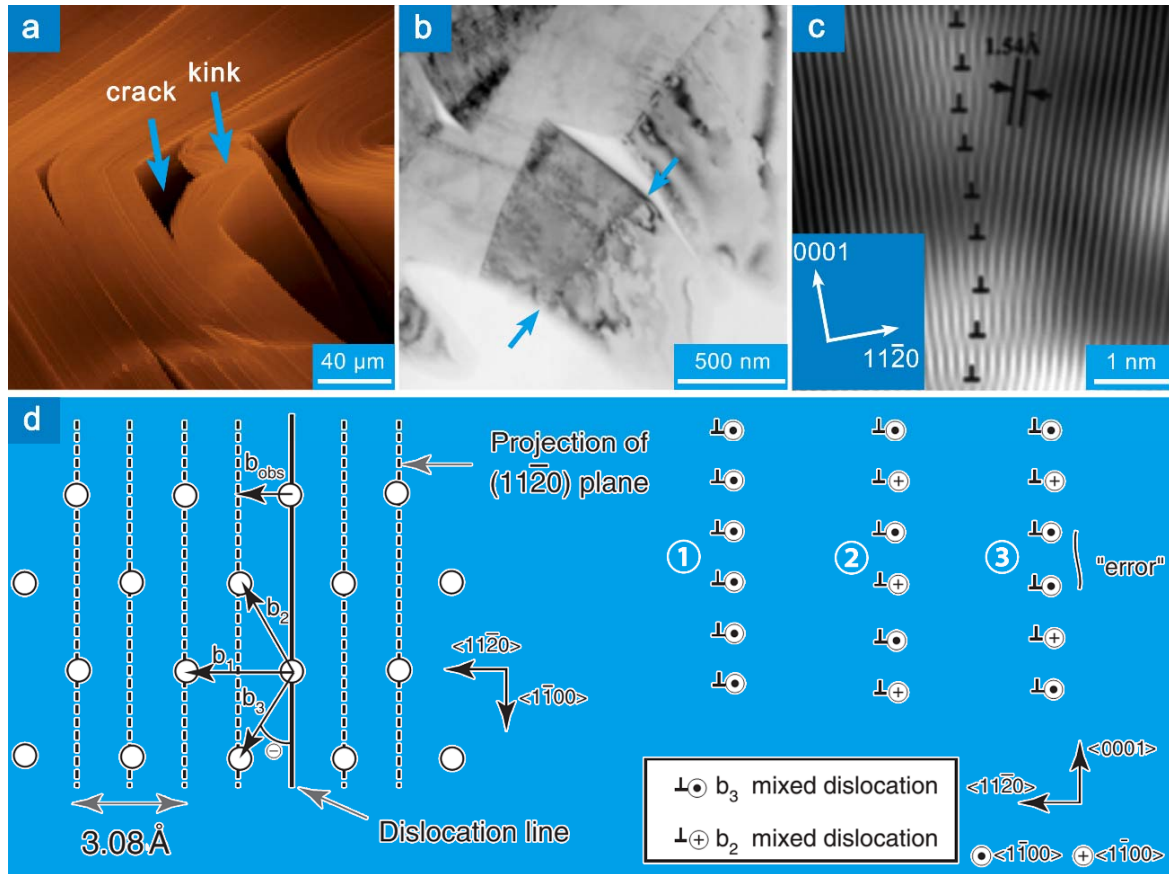


图 10 (a) Ti_3SiC_2 中扭折的扫描电镜照片^[158]。层间脱离会生成裂纹 (箭头所示)。(b) Ti_3SiC_2 中扭折的透射电镜照片^[117]。扭折角以倾转为主 (约 15°), 但也有扭转的成分 (约 2°)。 (c) 是 (b) 中箭头所示位错墙的晶格条纹像。位错是柏氏矢量为 b_2 或 b_3 的混合型全位错。观察到的柏氏矢量投影为 1.54 \AA 。(d) 构成扭折的位错组态^[117]。左边显示的是 (0001) 上的投影。 b_{obs} 是 (c) 中观察到的柏氏矢量, b_1 、 b_2 和 b_3 是全位错的柏氏矢量。右边是柏氏矢量为 b_2 和 b_3 的混合型全位错的排布情况。① 中位错贡献的扭转角方向相同, 但该构型不稳定。② 构型稳定, 但相邻位错贡献的扭转角方向相反, 整个构型不贡献扭转角。在② 构型中引入一个错排的③ 构型也稳定, 整个构型可以贡献扭转角。

Figure 10 (a) Scanning electron microscopy morphology of kink in Ti_3SiC_2 ^[158]. The delamination results in cracks, as marked by the arrows. (b) TEM morphology of kink in Ti_3SiC_2 ^[117]. The kink boundary has both tilt (about 15°) and twist (about 2°) components. (c) Lattice fringe images showing the dislocation walls marked by the arrows in (b). The dislocations are b_2 or b_3 type full dislocations. The length of the observed Burgers vector is 1.54 \AA . (d) Illustration of dislocation configuration comprising the kink boundary^[117]. The left part illustrates the projection of HCP lattice on (0001), where the dislocation line, observed Burgers vector (b_{obs}) for the dislocation in (c), b_1 , b_2 and b_3 are shown. The right part shows possible arrangements of mixed dislocations b_2 and b_3 in a dislocation wall. The screw components contributed by each dislocation in ① are in the same directions. The screw components in the neighboring dislocation in ② are in opposite directions and cancel each other. An error of the arrangement in ② gives a net twist component in ③.

转的成分 (约 2°)。Farber 等人研究发现混合型全位错组成的位错墙可以提供一定的扭转角 [图 10 (d)]。虽然含有相同柏氏矢量的混合型位错组成的位错墙不稳定, 但柏氏矢量的螺型分量相反的混合型位错交替堆垛而成的位错墙却可以稳定存在^[117] [图 10 (d)]。在这种位错墙中引入一定数量的错排就会给所构成的扭折贡献大小为 $\varphi = \theta \cdot b_s / (N \cdot \theta)$ 的扭转角; 式中, θ 是倾转角, b_s 和 b_θ 是柏氏矢量的螺型和刃型分量, N 是错排数量。

陶瓷材料 (如 Si_3N_4 和 Al_2O_3 等) 的晶界处往往存在几个纳米厚的非晶薄膜^[151,152]。这种非晶相的存在会恶化材料的高温力学性能。可喜的是, 烧结 MAX 相的晶粒间没有非晶相^[26,139,142,143,153,154]。

晶界对材料性能的影响体现为晶粒的尺寸效应。由于在调制 MAX 晶粒大小的同时, 其晶粒的形状也发生改变 (细晶粒呈等轴状, 粗晶粒呈盘状), 目前还没有晶粒尺寸效应系统研究的报道。根据 Hall-Petch 关系, 晶粒越小材料的强度越高。比如晶粒尺寸为 $3\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ 的 Ti_3SiC_2 样品室温压缩强度为 1050 MPa、弯曲强度为 600 MPa, 在 1300°C 时的屈服 500 MPa; 晶粒尺寸为 $100\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ 的样品室温压缩强度为 720 MPa、弯曲强度为 330 MPa, 在 1300°C 时的屈服强度 320 MPa^[155]。 Ti_2AlC 、 Ti_2AlN 中也有类似的规律^[100]。大晶粒样品强度低一些, 但其断裂韧性^[156]、抗热震性能^[155]、吸震能力也会好些^[157]。

与倾斜晶界不同, 小角扭转晶界可以看成是六角螺型位错网^[116, 146], 这在 Al_2O_3 ^[159]、体心立方金属、具有高层错能的面心立方金属^[116, 146, 160, 161]中都已详细研究。Zhang 等人^[162]研究表明在 1200°C 以 $10^{-5}/\text{s}$ 速率压缩变形的 Ti_3AlC_2 中会形成规则的六角位错网 [图 11 (a)]; 同时, 位错网中的位错片段是螺型位错。六角螺型位错网会形成小角扭转亚晶界。随着变形量的增大, 新的位错会和已经形成位错网络反应, 因此一些小的六角位错网格会在大的网格中形成。图 11 (b) 画出了 l_h 和 θ 随应变的变化。不难看出, 位错网格尺寸随应变的增大而减小, 而扭转角随应变的增大而增大。对压缩 26% 的样品来说, 其扭转角约为 0.5° 。图 11 (d)、(e) 和 (f) 中消光的位错片柏氏矢量分别是 $1/3 [\bar{1}2\bar{1}0]$ 、 $1/3 [\bar{1}\bar{1}20]$ 和 $1/3 [\bar{2}110]$ [在图 11 (c) 中分别用 *a*、*b* 和 *c* 表示]。在节点处的位错反应为 $\mathbf{a} + \mathbf{b} \rightarrow \mathbf{c}$ 。位错是塑性变形的载体, 其交互作用和反应可以导致应变硬化。形成六角螺型位错网、

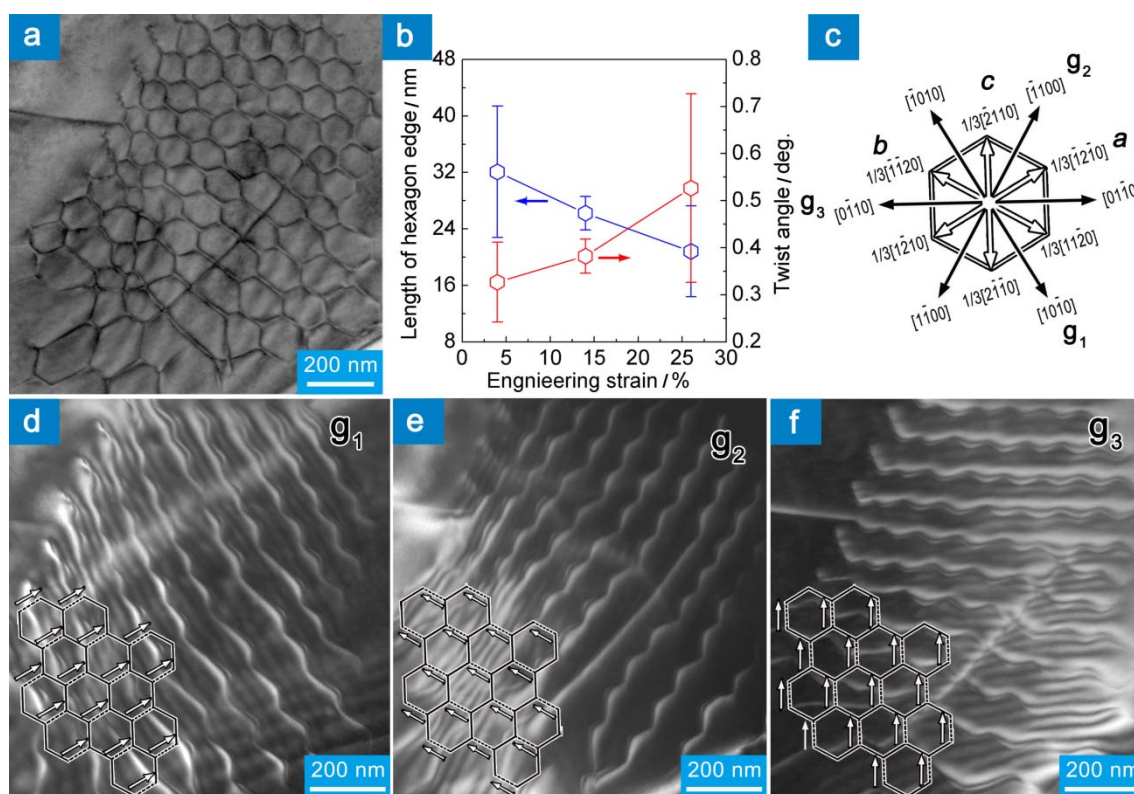


图 11 (a) 六角螺型位错网的典型透射电镜形貌。(b) 六角网格边长和扭转角随应变的变化曲线。(c) 衍射矢量和柏氏矢量的晶体学关系图。(d)、(e)、(f) 分别是用 g_1 、 g_2 和 g_3 所成的暗场像。实线和虚线分别表示显示衬度和消光的位错片段。图摘自文献[162]。

Figure 11 (a) A typical TEM morphology of hexagonal screw dislocation networks. (b) Strain dependence of the length of hexagon's edge and twist angle. (c) Crystallographic directions of the diffraction vectors and Burgers vectors. TEM dark field images are recorded with a diffraction vector (d) g_1 , (e) g_2 and (f) g_3 . Solid and dotted lines illustrate the dislocations in and out of contrast, respectively. The figures are adapted from Ref. [162].

生成小角扭转晶界对 Ti_3AlC_2 的应变硬化有贡献。由于扭转角非常小 (约为 0.5°), 其对 Ti_3AlC_2 的塑性变形贡献不大。

3 结论与展望

随着在高温结构材料、抗辐照材料、作为前驱体制备新型二维材料等方面应用研究的展开, MAX 相陶瓷的研究一直是陶瓷研究的一个热点。MAX 相陶瓷发现 20 多年来, 已发表相关研究论文 1000 余篇。尽管研究的应用背景有所变化, 但是晶体缺陷一直是其背后永恒的主题。本文综述了 MAX 相中不同维度的晶体缺陷, 重点介绍了空位、固溶原子的缺陷特征、存在形式和对性能的影响, 同时也总结了位错、层错、畴界、晶界的结构特点和对变形行为和性能的影响。

需要指出的是, 已有的大量文献研究了含能粒子辐照过程中缺陷的演化。由于篇幅限制, 本文未对此展开论述。

材料科学发展的一个重要脉络就是弄清缺陷的性质和缺陷对性能的影响, 从而实施缺陷工程, 对材料进行精准改性。为在 MAX 相陶瓷及由其制备的二维材料 MXene 中实施缺陷工程, 以下几个方面还需加强研究:

- (1) 缺陷有序化的机理及其对性能的影响;
- (2) MAX 相中缺陷形态对二维材料 MXene 的制备过程及 MXene 中的缺陷形态和性能的影响;
- (3) MAX 相中的晶体缺陷对抗辐照性能的影响;
- (4) MAX 相的晶界、畴界的原子尺度结构;
- (5) 位错芯结构及其对变形行为的影响;
- (6) 位错对变形影响的定性研究。

参考文献

- [1] 金海云, 乔冠军, 高积强, 等. 可加工陶瓷研究进展 [J]. 硅酸盐通报, 2005, 24 (4): 66–71.
- [2] LIS J, PAMPUCH R, PIEKARCZYK J, et al. New ceramics based on Ti_3SiC_2 [J]. Ceramics International, 1993, 19: 219–222.
- [3] BARSOUM MW, EL-RAGHY T. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti_3SiC_2 [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1996, 79: 1953–1956.
- [4] BARSOUM MW. MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides [M]. Weinheim: Wiley, 2013.
- [5] YANG HJ, PEI YT, RAO JC, et al. Self-healing performance of Ti_2AlC ceramic [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22: 8304–8313.
- [6] TALLMAN DJ, HOFFMAN EN, CASPI EAN, et al. Effect of neutron irradiation on select MAX phases [J]. Acta Materialia, 2015, 85: 132–143.
- [7] SONG P, SUN J, WANG Z, et al. Irradiation resistance properties studies on helium ions irradiated MAX phase Ti_3AlC_2 [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 2014, 326: 332–336.
- [8] BUGNET M, MAUCHAMP V, EKLUND P, et al. Contribution of core-loss fine structures to the characterization of ion irradiation damages in the nanolaminated ceramic Ti_3AlC_2 [J]. Acta Materialia, 2013, 61: 7348–7363.
- [9] NAPPÉ JC, MONNET I, GROSSEAU P, et al. Structural changes induced by heavy ion irradiation in titanium silicon carbide [J]. Journal of Nuclear Materials, 2011, 409: 53–61.
- [10] WHITTLE KR, BLACKFORD MG, AUGHTERSON RD, et al. Radiation tolerance of $M_{n+1}AX_n$ phases, Ti_3AlC_2 and Ti_3SiC_2 [J]. Acta Materialia, 2010, 58: 4362–4368.
- [11] LIU X, LE FLEM M, BÉCHADE J-L, et al. XRD investigation of ion irradiated $\text{Ti}_3\text{Si}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{C}_2$ [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 2010, 268: 506–512.

- [12] ZHANG L, QI Q, SHI LQ, et al. Damage tolerance of Ti_3SiC_2 to high energy iodine irradiation [J]. Applied Surface Science, 2012, 258: 6281–6287.
- [13] LE FLEM M, LIU XM, DORIOT S, et al. Irradiation damage in $\text{Ti}_3(\text{Si,Al})\text{C}_2$: a TEM investigation [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2010, 7: 766–775.
- [14] HUANG Q, LIU R, LEI G, et al. Irradiation resistance of MAX phases Ti_3SiC_2 and Ti_3AlC_2 : characterization and comparison [J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 465: 640–647.
- [15] WANG C, YANG T, XIAO J, et al. Irradiation-induced structural transitions in Ti_2AlC [J]. Acta Materialia, 2015, 98: 197–205.
- [16] NAPPÉ JC, MAURICE C, GROSSEAU P, et al. Microstructural changes induced by low energy heavy ion irradiation in titanium silicon carbide [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2011, 31: 1503–1511.
- [17] NAGUIB M, MOCHALIN VN, BARSOUM MW, et al. MXenes: a new family of two-dimensional materials [J]. Advanced Materials, 2014, 26: 992–1005.
- [18] SUN ZM, GUPTA S, YE H, et al. Spontaneous growth of freestanding Ga nanoribbons from Cr_2GaC surfaces [J]. Journal of Materials Research, 2005, 20: 2618–2621.
- [19] ZHANG P, SHEN LW, OUYANG J, et al. Room temperature mushrooming of gallium wires and its growth mechanism [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 619: 488–497.
- [20] ZHANG P, LIU Y, DING J, et al. Controllable growth of Ga wires from Cr_2GaC -Ga and its mechanism [J]. Physica B, 2015, 475: 90–98.
- [21] GAI J, CHEN J, ZHANG H, et al. Fabrication of TiO_2 nanowhiskers by the heat treatment of bulk $\text{Ti}_3\text{Si}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{C}_2$ in rough vacuum [J]. Ceramics International, 2016, 42: 6868–6873.
- [22] GAI J, CHEN J, ZHANG H, et al. Growth of rutile TiO_2 nanosheets with {010} exposed facets on bulk $\text{Ti}_3\text{Si}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{C}_2$ solid solution [J]. Scripta Materialia, 2015, 108: 92–95.
- [23] LOW IM. Advances in Science and Technology of $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ Phases [M]. Philadelphia: Elsevier Science, 2012.
- [24] BARSOUM MW. The $\text{M}_{N+1}\text{AX}_N$ phases: a new class of solids; thermodynamically stable nanolaminates [J]. Progress in Solid State Chemistry, 2000, 28: 201–281.
- [25] WANG JY, ZHOU YC. Recent progress in theoretical prediction, preparation, and characterization of layered ternary transition-metal carbides [J]. Annual Review of Materials Research, 2009, 39: 415–443.
- [26] WANG XH, ZHOU YC. Layered machinable and electrically conductive Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 ceramics: a review [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2010, 26: 385–416.
- [27] SUN ZM. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds [J]. International Materials Reviews, 2011, 56: 143–166.
- [28] EKLUND P, BECKERS M, JANSSON U, et al. The $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ phases: materials science and thin-film processing [J]. Thin Solid Films, 2010, 518: 1851–1878.
- [29] RADOVIC M, BARSOUM MW. MAX phases: bridging the gap between metals and ceramics [J]. American Ceramic Society Bulletin, 2013, 92: 20–27.
- [30] PIETZKA M, SCHUSTER J. Summary of constitutional data on the aluminum–carbon–titanium system [J]. Journal of Phase Equilibria, 1994, 15: 392–400.
- [31] JEITSCHKO W, NOWOTNY H. Die Kristallstruktur von Ti_3SiC_2 -Ein Neuer Komplexcarbidge Typ [J]. Monatshefte fuer Chemie, 1976, 98: 329–337.
- [32] WOLFSGRUBER H, NOWOTNY H, BENESOVSKY F. Die Kristallstruktur von Ti_3GeC_2 [J]. Monatshefte fuer Chemie, 1976, 98: 2403–2405.
- [33] LIN ZJ, ZHUO MJ, ZHOU YC, et al. Microstructures and theoretical bulk modulus of layered ternary tantalum aluminum carbides [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89: 3765–3769.
- [34] DUBOIS S, CABIOCH T, CHARTIER P, et al. A new ternary nanolaminate carbide: Ti_3SnC_2 [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90: 2642–2644.
- [35] ZHOU YC, MENG FL, ZHANG J. New MAX-phase compounds in the V–Cr–Al–C system [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91: 1357–1360.
- [36] LAPAUW T, HALIM J, LU J, et al. Synthesis of the novel Zr_3AlC_2 MAX phase [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36: 943–947.
- [37] LIU Z, ZHENG L, SUN L, et al. $(\text{Cr}_{2/3}\text{Ti}_{1/3})_3\text{AlC}_2$ and $(\text{Cr}_{5/8}\text{Ti}_{3/8})_4\text{AlC}_3$: new MAX-phase compounds in Ti–Cr–Al–C System [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97: 67–69.

- [38] LIU Z, WU E, WANG J, et al. Crystal structure and formation mechanism of $(\text{Cr}_{2/3}\text{Ti}_{1/3})_3\text{AlC}_2$ MAX phase [J]. *Acta Materialia*, 2014, 73: 186–193.
- [39] ANASORI B, HALIM J, LU J, et al. $\text{Mo}_2\text{TiAlC}_2$: A new ordered layered ternary carbide [J]. *Scripta Materialia*, 2015, 101: 5–7.
- [40] RAWN CJ, BARSOUM MW, EL-RAGHY T, et al. Structure of Ti_4AlN_3 —a layered $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ nitride [J]. *Materials Research Bulletin*, 2000, 35: 1785–1796.
- [41] PROCOPIO AT, BARSOUM MW, EL-RAGHY T. Characterization of Ti_4AlN_3 [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2000, 31: 333–337.
- [42] EKLUND P, PALMQUIST JP, HÖWING J, et al. Ta_4AlC_3 : Phase determination, polymorphism and deformation [J]. *Acta Materialia*, 2007, 55: 4723–4729.
- [43] HU CF, LI FZ, ZHANG J, et al. Nb_4AlC_3 : a new compound belonging to the MAX phases [J]. *Scripta Materialia*, 2007, 57: 893–896.
- [44] ETZKORN J, ADE M, HILLEBRECHT H. V_2AlC , $\text{V}_4\text{AlC}_{3-x}$ ($x \approx 0.31$), and $\text{V}_{12}\text{Al}_3\text{C}_8$: synthesis, crystal growth, structure, and superstructure [J]. *Inorganic Chemistry*, 2007, 46: 7646–7653.
- [45] HU CF, ZHANG J, WANG JM, et al. Crystal structure of V_4AlC_3 : a new layered ternary carbide [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91: 636–639.
- [46] ANASORI B, DAHLQVIST M, HALIM J, et al. Experimental and theoretical characterization of ordered MAX phases $\text{Mo}_2\text{TiAlC}_2$ and $\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{AlC}_3$ [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 118: No. 094304.
- [47] PALMQUIST JP, LI S, PERSSON POÅ, et al. $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ phases in the Ti–Si–C system studied by thin-film synthesis and ab initio calculations [J]. *Physical Review B*, 2004, 70: 165401.
- [48] ISTOMIN P, ISTOMINA E, NADUTKIN A, et al. Synthesis of a bulk Ti_4SiC_3 MAX phase by reduction of TiO_2 with SiC [J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55: 11050–11056.
- [49] HÖGBERG 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*, 2005, 20: 779–782.
- [50] ZHENG L, WANG J, LU X, et al. $(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_5\text{AlC}_4$: a new-layered compound belonging to MAX phases [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93: 3068–3071.
- [51] ZHANG J, LIU B, WANG JY, et al. Low-temperature instability of Ti_2SnC : a combined transmission electron microscopy, differential scanning calorimetry, and X-ray diffraction investigations [J]. *Journal of Materials Research*, 2012, 24: 39–49.
- [52] WILHELMSSON O, PALMQUIST JP, 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.
- [53] LANE NJ, NAGUIB M, LU J, et al. Structure of a new bulk $\text{Ti}_5\text{Al}_2\text{C}_3$ MAX phase produced by the topotactic transformation of Ti_2AlC [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32: 3485–3491.
- [54] ZHANG H, WANG XH, MA YH, et al. Crystal structure determination of nanolaminated $\text{Ti}_5\text{Al}_2\text{C}_3$ by combined techniques of XRPD, TEM and ab initio calculations [J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2012, 1: 268–273.
- [55] SCABAROZI TH, HETTINGER JD, LOFLAND SE, et al. Epitaxial growth and electrical-transport properties of $\text{Ti}_7\text{Si}_2\text{C}_5$ thin films synthesized by reactive sputter-deposition [J]. *Scripta Materialia*, 2011, 65: 811–814.
- [56] HU C, LAI CC, TAO Q, et al. $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$: a new ternary nanolaminated carbide [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51: 6560–6563.
- [57] FASHANDI H, LAI CC, DAHLQVIST M, et al. $\text{Ti}_2\text{Au}_2\text{C}$ and $\text{Ti}_3\text{Au}_2\text{C}_2$ formed by solid state reaction of gold with Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 [J]. *Chemical Communications*, 2017, 53: 9554–9557.
- [58] FASHANDI H, DAHLQVIST M, LU J, et al. Synthesis of Ti_3AuC_2 , $\text{Ti}_3\text{Au}_2\text{C}_2$ and Ti_3IrC_2 by noble metal substitution reaction in Ti_3SiC_2 for high-temperature-stable Ohmic contacts to SiC [J]. *Nature Materials*, 2017, 16: 814–818.
- [59] DAHLQVIST M, LU J, MESHKIAN R, et al. Prediction and synthesis of a family of atomic laminate phases with Kagomé-like and in-plane chemical ordering [J]. *Science Advances*, 2017, 3: e1700642.
- [60] ZHANG H, HU T, WANG XH, et al. Discovery of carbon-vacancy ordering in $\text{Nb}_4\text{AlC}_{3-x}$ under the guidance of first-principles calculations [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: No. 14192.
- [61] ZHANG H, WANG XH, XIANG HM, et al. Micro-Raman spectroscopic study of nanolaminated $\text{Ti}_5\text{Al}_2\text{C}_3$

- [J]. Applied Physics Letters, 2014, 104: No. 131903.
- [62] ALEKSANDR IG. Order-disorder transformations and phase equilibria in strongly nonstoichiometric compounds [J]. PHYSICS-USPEKHI, 2000, 43: 1–37.
- [63] GUSEV AI. Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides [M]. New York: Springer, 2001.
- [64] JIANG C, JIANG W. Pressure-composition phase diagram of Ti-C from first principles [J]. Physica Status Solidi B, 2014, 251: 533–536.
- [65] ZHANG YH, LIU B, WANG JY. Self-assembly of carbon vacancies in sub-stoichiometric ZrC_{1-x} [J]. Scientific Reports, 2015, 5: No. 18098.
- [66] HU CQ, ZHANG XB, GU ZQ, et al. Negative effect of vacancies on cubic symmetry, hardness and conductivity in hafnium nitride films [J]. Scripta Materialia, 2015, 108: 141–146.
- [67] XU S, WANG M, QIAO L, et al. Influence of nitrogen vacancy defects incorporation on densification behaviour of spark plasma sintered non-stoichiometric TiN_{1-x} [J]. Advances in Applied Ceramics, 2015, 114: 256–260.
- [68] NGUYEN J, GLANDUT N, JAOUUL CD, et al. Electrochemical hydrogen insertion in substoichiometric titanium carbide $TiC_{0.6}$: influence of carbon vacancy ordering [J]. Langmuir, 2013, 29: 12036–12042.
- [69] YU X-X, THOMPSON GB, WEINBERGER CR. Influence of carbon vacancy formation on the elastic constants and hardening mechanisms in transition metal carbides [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35: 95–103.
- [70] DEMYASHEV GM. Review: Transition metal-based nanolamellar phases [J]. Progress in Materials Science, 2010, 55: 629–674.
- [71] GUSEV AI, REMPEL AA. Superconductivity in disordered and ordered niobium carbide [J]. Physica Status Solidi B, 1989, 151: 211–224.
- [72] MIDDLEBURGH SC, LUMPKIN GR, RILEY D. Accommodation, accumulation, and migration of defects in Ti_3SiC_2 and Ti_3AlC_2 MAX phases [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96: 3196–3201.
- [73] WANG JM, LIU B, WANG JY, et al. Theoretical investigation of thermodynamic stability and mobility of the intrinsic point defects in Ti_3AC_2 (A=Si, Al) [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17: 8927–8934.
- [74] WANG JY, ZHOU YC, LIAO T, et al. A first-principles investigation of the phase stability of Ti_2AlC with Al vacancies [J]. Scripta Materialia, 2008, 58: 227–230.
- [75] ZHANG J, ZHOU YC. Microstructure, mechanical, and electrical properties of Cu- Ti_3AlC_2 and in situ Cu- TiC_x composites [J]. Journal of Materials Research, 2008, 23: 924–932.
- [76] LIAO T, WANG JY, ZHOU YC. Ab initio modeling of the formation and migration of monovacancies in Ti_2AlC [J]. Scripta Materialia, 2008, 59: 854–857.
- [77] WANG XH, LI FZ, CHEN JX, et al. Insights into high temperature oxidation of Al_2O_3 -forming Ti_3AlC_2 [J]. Corrosion Science, 2012, 58: 95–103.
- [78] WANG XH, ZHOU YC. Solid-liquid reaction synthesis of layered machinable Ti_3AlC_2 ceramic [J]. Journal of Materials Chemistry, 2002, 12: 455–460.
- [79] MUSIC D, AHUJA R, SCHNEIDER JM. Theoretical study of nitrogen vacancies in Ti_4AlN_3 [J]. Applied Physics Letters, 2005, 86: No. 031911.
- [80] MEDVEDEVA NI, NOVIKOV DL, IVANOVSKY AL, et al. Electronic properties of Ti_3SiC_2 -based solid solutions [J]. Physical Review B, 1998, 58: No. 16042.
- [81] DU YL, SUN ZM, HASHIMOTO H, et al. First-principles study of carbon vacancy in Ta_4AlC_3 [J]. Materials Transactions, 2008, 49: 1934–1936.
- [82] BELL PS, LEWIS MH. Ordered distribution of carbon atoms in titanium carbide [J]. Philosophical Magazine, 1971, 24: 1247–1251.
- [83] GUSEV AI, KURLOV AS, REMPEL AA. Domains of the phases V_8C_7 and V_3C_2 in bulk carbide VC_y [J]. JETP Letters, 2015, 101: 533–538.
- [84] HANNINK RHJ, MURRAY MJ, PACKER ME. Observations on the domain structures of V_6C_5 [J]. Philosophical Magazine, 1971, 24: 1179–1195.

- [85] VENABLES JD, KAHN D, LYE RG. Structure of the ordered compound V_6C_5 [J]. *Philosophical Magazine*, 1968, 18: 177–192.
- [86] SHACKLETTE LW, WILLIAMS WS. Influence of order-disorder transformations on the electrical resistivity of vanadium carbide [J]. *Physical Review B*, 1973, 7: 5041–5053.
- [87] TSUREKAWA S, KURISHITA H, YOSHINAGA H. High-temperature deformation mechanism in substoichiometric titanium carbide-correlation with carbon vacancy ordering [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1989, 169: 291–298.
- [88] ZHANG H, HU T, LI Z, et al. Influence of ordered carbon-vacancy networks on the electronic structures and elastic properties of Nb_4AlC_{3-x} [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, 100: 724–731.
- [89] LI C, WANG Z, WANG C. Effects of aluminum vacancies on electronic structure and optical properties of Ta_4AlC_3 : a first principles study [J]. *Physica B*, 2011, 406: 3906–3910.
- [90] SHEIN IR, BAMBUROV VG, IVANOVSKII AL. Ab initio calculations of the electronic properties of new superconducting nanolaminates: Nb_2SnC and Nb_2SC_{1-x} [J]. *Doklady Physical Chemistry*, 2006, 411: 317–321.
- [91] YU W, MAUCHAMP V, CABIOCH T, et al. Solid solution effects in the $Ti_2Al(C_xN_y)$ MAX phases: synthesis, microstructure, electronic structure and transport properties [J]. *Acta Materialia*, 2014, 80: 421–434.
- [92] ZHANG H, WANG X, WU E, et al. Partial dislocation in carbon-vacancy-ordered $Nb_{12}Al_3C_8$ [J]. *Scripta Materialia*, 2018, 145: 85–89.
- [93] NAGUIB M, BENTZEL GW, SHAH J, et al. New solid solution MAX phases: $(Ti_{0.5}, V_{0.5})_3AlC_2$, $(Nb_{0.5}, V_{0.5})_2AlC$, $(Nb_{0.5}, V_{0.5})_4AlC_3$ and $(Nb_{0.8}, Zr_{0.2})_2AlC$ [J]. *Materials Research Letters*, 2014, 2: 1–8.
- [94] CASPI E, CHARTIER P, PORCHER F, et al. Ordering of (Cr,V) Layers in nanolamellar $(Cr_{0.5}V_{0.5})_{n+1}AlC_n$ Compounds [J]. *Materials Research Letters*, 2014, 3: 100–106.
- [95] DAHLQVIST M, ROSEN J. Order and disorder in quaternary atomic laminates from first-principles calculations [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17: 31810–31821.
- [96] INGASON AS, MOCKUTE A, DAHLQVIST M, et al. Magnetic self-organized atomic laminate from first principles and thin film synthesis [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110: No. 195502
- [97] TAO Q, DAHLQVIST M, LU J, et al. Two-dimensional $Mo_{1.33}C$ MXene with divacancy ordering prepared from parent 3D laminate with in-plane chemical ordering [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 14949.
- [98] ZHOU YC, CHEN JX, WANG JY. Strengthening of Ti_3AlC_2 by incorporation of Si to form $Ti_3Al_{1-x}Si_xC_2$ solid solutions [J]. *Acta Materialia*, 2006, 54: 1317–1322.
- [99] WAN DT, HE LF, ZHENG LL, et al. A new method to improve the high-temperature mechanical properties of Ti_3SiC_2 by Substituting Ti with Zr, Hf, or Nb [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93: 1749–1753.
- [100] BARSOUM MW, EL-RAGHY T, ALI M. Processing and characterization of Ti_2AlC , Ti_2AlN , and $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$ [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2000, 31: 1857–1865.
- [101] TIAN W, SUN Z, HASHIMOTO H, et al. Synthesis, microstructure and properties of $(Cr_{1-x}V_x)_2AlC$ solid solutions [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 484: 130–133.
- [102] MENG FL, ZHOU YC, WANG JY. Strengthening of Ti_2AlC by substituting Ti with V [J]. *Scripta Materialia*, 2005, 53: 1369–1372.
- [103] CABIOCH T, EKLUND P, MAUCHAMP V, et al. Tailoring of the thermal expansion of $Cr_2(Al_xGe_{1-x})C$ phases [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33: 897–904.
- [104] DAHLQVIST M, ALLING B, ABRIKOSOV IA, et al. Phase stability of Ti_2AlC upon oxygen incorporation: a first-principles investigation [J]. *Physical Review B*, 2010, 81: No. 024111.
- [105] ROSEN J, DAHLQVIST M, SIMAK SI, et al. Oxygen incorporation in Ti_2AlC : tuning of anisotropic conductivity [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97: No. 073103.
- [106] MESHKIAN R, INGASON AS, ARNALDS UB, et al. A magnetic atomic laminate from thin film synthesis: $(Mo_{0.5}Mn_{0.5})_2GaC$ [J]. *APL Materials*, 2015, 3: No. 076102.
- [107] TAO QZ, HU CF, LIN S, et al. Coexistence of ferromagnetic and a re-entrant cluster glass state in the layered quaternary $(Cr_{1-x}, Mn_x)_2GeC$ [J]. *Materials Research Letters*, 2014, 2: 192–198.

- [108] PETRUHINS A, INGASON AS, LU J, et al. Synthesis and characterization of magnetic $(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_2\text{GaC}$ thin films [J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50: 4495–4502.
- [109] MOCKUTE A, PERSSON POÅ, MAGNUS F, et al. Synthesis and characterization of arc deposited magnetic $(\text{Cr,Mn})_2\text{AlC}$ MAX phase films [J]. *Physica Status Solidi –Rapid Research Letters*, 2014, 8: 420–423.
- [110] MOCKUTE A, LU J, MOON EJ, et al. Solid solubility and magnetism upon Mn incorporation in the bulk ternary carbides Cr_2AlC and Cr_2GaC [J]. *Materials Research Letters*, 2015, 3: 16–22.
- [111] DAHLQVIST M, ALLING B, ABRIKOSOV IA, et al. Magnetic nanoscale laminates with tunable exchange coupling from first principles [J]. *Physical Review B*, 2011, 84: No. 220403.
- [112] INGASON AS, PETRUHINS A, DAHLQVIST M, et al. A nanolaminated magnetic phase: Mn_2GaC [J]. *Materials Research Letters*, 2014, 2: 89–93.
- [113] DAHLQVIST M, INGASON AS, ALLING B, et al. Magnetically driven anisotropic structural changes in the atomic laminate Mn_2GaC [J]. *Physical Review B*, 2016, 93: No. 014410.
- [114] ZHOU W, LIU L, WU P. First-principles study of structural, thermodynamic, elastic, and magnetic properties of Cr_2GeC under pressure and temperature [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106: No. 033501.
- [115] LIU Z, WAKI T, TABATA Y, et al. Mn-doping-induced itinerant-electron ferromagnetism in Cr_2GeC [J]. *Physical Review B*, 2014, 89: No. 054435.
- [116] HULL D, BACON DJ. *Introduction to Dislocations* [M]. New York: Elsevier 2011.
- [117] FARBER L, LEVIN I, BARSOUM MW. High-resolution transmission electron microscopy study of a low-angle boundary in plastically deformed Ti_3SiC_2 [J]. *Philosophical Magazine Letters*, 1999, 79: 163–170.
- [118] GUITTON A, JOULAIN A, THILLY L, et al. Dislocation analysis of Ti_2AlN deformed at room temperature under confining pressure [J]. *Philosophical Magazine*, 2012, 92: 4536–4546.
- [119] BARSOUM MW, FARBER L, EL-RAGHY T. Dislocations, kink bands and room temperature plasticity of Ti_3SiC_2 [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1999, 30: 1727–1738.
- [120] ZHEN T, BARSOUM MW, KALIDINDI SR. Effects of temperature, strain rate and grain size on the compressive properties of Ti_3SiC_2 [J]. *Acta Materialia*, 2005, 53: 4163–4171.
- [121] JONES NG, HUMPHREY C, CONNOR LD, et al. On the relevance of kinking to reversible hysteresis in MAX phases [J]. *Acta Materialia*, 2014, 69: 149–161.
- [122] FARBER L, BARSOUM MW, ZAVALIANGOS A, et al. Dislocations and stacking faults in Ti_3SiC_2 [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, 81: 1677–1681.
- [123] 占迅. MAX 相陶瓷 Ti_3AlC_2 的高温变形机制和强化方法 [D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所硕士学位论文, 2011.
- [124] ZHANG H, WANG X, WAN P, et al. Insights into high-temperature uniaxial compression deformation behavior of Ti_3AlC_2 [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98: 3332–3337.
- [125] COVER MF, WARSCHKOW O, BILEK MMM, et al. Elastic properties of $\text{Ti}_{n+1}\text{AlC}_n$ and $\text{Ti}_{n+1}\text{AlN}_n$ MAX phases [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2008, 10: 935–938.
- [126] GOURIET K, CARREZ P, CORDIER P, et al. Dislocation modelling in Ti_2AlN MAX phase based on the Peierls–Nabarro model [J]. *Philosophical Magazine*, 2015, 95: 2539–2552.
- [127] BULATOV V, CAI W. *Computer Simulations of Dislocations* [M]. New York: Oxford University Press, 2006.
- [128] ORELLANA W, GUTIÉRREZ G. First-principles calculations of the thermal stability of Ti_3SiC_2 (0001) surfaces [J]. *Surface Science*, 2011, 605: 2087–2091.
- [129] HU H, CHEN X, ZHAO X, et al. Ab initio molecular dynamics study on thermal expansion of solid-solution compounds in MAX phase [J]. *Computational Materials Science*, 2015, 103: 200–203.
- [130] JOULAIN A, THILLY L, RABIER J. Revisiting the defect structure of MAX phases: the case of Ti_4AlN_3 [J]. *Philosophical Magazine*, 2008, 88: 1307–1320.
- [131] BARSOUM M, EL-RAGHY T. Room-temperature ductile carbides [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1999, 30: 363–369.
- [132] OUISSE T, SARIGIANNIDOU E, CHAIX-PLUCHERY O, et al. High temperature solution growth and

- characterization of Cr_2AlC single crystals [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2013, 384: 88–95.
- [133] SHI L, OUISSE T, SARIGIANNIDOU E, et al. Synthesis of single crystals of V_2AlC phase by high-temperature solution growth and slow cooling technique [J]. *Acta Materialia*, 2015, 83: 304–309.
- [134] MERCIER F, CHAIX-PLUCHERY O, OUISSE T, et al. Raman scattering from Ti_3SiC_2 single crystals [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98: No. 081912.
- [135] BRÜSEWITZ C, KNORR I, HOFSSÄSS H, et al. Single crystal pillar microcompression tests of the MAX phases Ti_2InC and Ti_4AlN_3 [J]. *Scripta Materialia*, 2013, 69: 303–306.
- [136] GUITTON A, JOULAIN A, THILLY L, et al. Evidence of dislocation cross-slip in MAX phase deformed at high temperature [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: No. 6358.
- [137] TROMAS C, VILLECHAISE P, GAUTHIER-BRUNET V, et al. Slip line analysis around nanoindentation imprints in Ti_3SnC_2 : a new insight into plasticity of MAX-phase materials [J]. *Philosophical Magazine*, 2011, 91: 1265–1275.
- [138] LI FZ, NIAN HQ, DU K, et al. Direct observation of a screw dislocation normal to the beam by Z-contrast STEM [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, 95: 466–468.
- [139] YU R, ZHANG Q, HE LL, et al. Stacking faults and grain boundaries of Ti_3SiC_2 [J]. *Philosophical Magazine Letters*, 2003, 83: 325–331.
- [140] WILHELMSSON O, EKLUND P, HÖGBERG H, et al. Structural, electrical and mechanical characterization of magnetron-sputtered V–Ge–C thin films [J]. *Acta Materialia*, 2008, 56: 2563–2569.
- [141] ZHANG J, WANG JY, ZHOU YC. Structure stability of Ti_3AlC_2 in Cu and microstructure evolution of Cu– Ti_3AlC_2 composites [J]. *Acta Materialia*, 2007, 55: 4381–4390.
- [142] LIN ZJ, ZHUO MJ, ZHOU YC, et al. Microstructural characterization of layered ternary Ti_2AlC [J]. *Acta Materialia*, 2006, 54: 1009–1015.
- [143] MA XL, ZHU YL, WANG XH, et al. Microstructural characterization of bulk Ti_3AlC_2 ceramics [J]. *Philosophical Magazine*, 2004, 84: 2969–2977.
- [144] 林志军. 几种三元层状陶瓷的合成、微观结构与性能研究 [D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所博士学位论文, 2007.
- [145] LIN ZJ, ZHUO MJ, HE LF, et al. Atomic-scale microstructures of $\text{Zr}_2\text{Al}_3\text{C}_4$ and $\text{Zr}_3\text{Al}_3\text{C}_5$ ceramics [J]. *Acta Materialia*, 2006, 54: 3843–3851.
- [146] HIRTH JP, LOTHE J. *Theory of Dislocations* [M]. New York: Wiley, 1982.
- [147] 黄孝璞. 材料微观结构的电子显微学分析 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- [148] KUZMINA M, HERBIG M, PONGE D, et al. Linear complexions: confined chemical and structural states at dislocations [J]. *Science*, 2015, 349: 1080–1083.
- [149] CARTER CB, NORTON MG. *Ceramic Materials Science and Engineering* [M]. New York: Springer, 2013.
- [150] BENITEZ R, KAN WH, GAO H, et al. Room temperature stress-strain hysteresis in Ti_2AlC revisited [J]. *Acta Materialia*, 2016, 105: 294–305.
- [151] RILEY FL. Silicon nitride and related materials [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83: 245–265.
- [152] TSAI RL, RAJ R. Creep fracture in ceramics containing small amounts of a liquid phase [J]. *Acta Metallurgica*, 1982, 30: 1043–1058.
- [153] ZHENG LY, WANG JY, CHEN JX, et al. Preparation, microstructure, and mechanical properties of $\text{Nb}_4\text{AlC}_3\text{–Nb}_5(\text{Si},\text{Al})_3$ Composites [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96: 365–368.
- [154] HU C, SAKKA Y, GRASSO S, et al. Shell-like nanolayered Nb_4AlC_3 ceramic with high strength and toughness [J]. *Scripta Materialia*, 2011, 64: 765–768.
- [155] EL-RAGHY T, BARSOUM MW, ZAVALIANGOS A, et al. Processing and mechanical properties of Ti_3SiC_2 : II, effect of grain size and deformation temperature [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, 82: 2855–2860.
- [156] WAN DT, MENG FL, ZHOU YC, et al. Effect of grain size, notch width, and testing temperature on the fracture toughness of $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ and Ti_3AlC_2 using the chevron-notched beam (CNB) method [J]. *Journal*

- of the European Ceramic Society, 2008, 28: 663–669.
- [157] BARSOU MW, ZHEN T, KALIDINDI SR, et al. Fully reversible, dislocation-based compressive deformation of Ti_3SiC_2 to 1 GPa [J]. *Nature Materials*, 2003, 2: 107–111.
- [158] SUN Z, HASHIMOTO H, TIAN W, et al. Synthesis of the MAX Phases by pulse discharge sintering [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2010, 7: 704–718.
- [159] TOCHIGI E, KEZUKA Y, SHIBATA N, et al. Structure of screw dislocations in a (0001)/[0001] low-angle twist grain boundary of alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [J]. *Acta Materialia*, 2012, 60: 1293–1299.
- [160] YANG JB, OSETSKY YN, STOLLER RE, et al. The effect of twist angle on anisotropic mobility of {110} hexagonal dislocation networks in α -iron [J]. *Scripta Materialia*, 2012, 66: 761–764.
- [161] DAI S, XIANG Y, SROLOVITZ DJ. Structure and energy of (111) low-angle twist boundaries in Al, Cu and Ni [J]. *Acta Materialia*, 2013, 61: 1327–1337.
- [162] ZHANG H, ZHANG C, HU T, et al. On the small angle twist sub-grain boundaries in Ti_3AlC_2 [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: No. 23943.



第一作者，张辉，男，工学博士。2016年毕业于中国科学院金属研究所，目前在加州大学伯克利分校和劳伦伯克利国家实验室从事层状矿物研究。研究兴趣主要集中在用透射电子显微镜和多尺度模拟研究层状材料的显微结构。迄今为止已在 *Acta Materialia*, *Journal of American Ceramic Society*, *Scientific Reports* 等期刊发表30余篇学术论文。其研究成果获得了包括中国科学院院长优秀奖，中国硅酸盐学会特种陶瓷优秀博士论文奖在内的多项奖励。



通讯作者，王晓辉，男，工学博士，中国科学院金属研究所研究员。从事纳米结构/功能陶瓷（包括层状可加工 MAX 相陶瓷及其衍生新型二维材料 MXene、锂离子电池正极材料 LiFePO_4 ）研究。在 *J. Am. Chem. Soc.*、*Nano Lett.*、*ACS Nano*、*Nano Energy*、*Chem. Commun.*、*Chem. Mater.*、*J. Mater. Chem.*、*Green Chemistry*、*Appl. Phys. Lett.*、*Acta Mater.* 等有影响的 SCI 期刊上发表论文 90 余篇，被 *Nature*、*Nature Energy* 等期刊引用 3000 余次。指导学生多次获得中国科学院院长奖、国家奖学金、师昌绪奖学金。



周延春，1985年毕业于清华大学，1988和1991年在中科院金属所获得硕士和博士学位。现任航天材料及工艺研究所研究员，中国运载火箭研究院首席技术专家。

主要从事高温陶瓷及复合材料的多层次结构设计、制备和性能研究。发表 SCI 论文 400 多篇，被引用 12300 多次，H-因子 59。获中科院院长奖学金特别奖、国家科技进步二等奖、辽宁省自然科学一等奖、美国陶瓷学会 Global Star 奖、国际衍射数据中心 (ICDD) 贡献奖等奖励。

1999年获国家杰出青年基金，2010年当选美国陶瓷学会 Fellow 和世界陶瓷科学院院士，2013年当选亚太材料科学院院士。担任《现代技术陶瓷》主编、《*J. Am. Ceram. Soc.*》和《*J. Mater. Res.*》等9个国际期刊的副主编或编委。