

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела и механохимии
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Прокип Владислав Эдвардович

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕРМАНАТОВ ГАФНИЯ

02.00.21 – химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук
Бакланова Наталья Ивановна

Новосибирск – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР «МЕТОДЫ СИНТЕЗА, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГЕРМАНАТОВ МЕТАЛЛОВ 4 в ГРУППЫ»	
1.1. Оксиды металлов 4 в подгруппы	12
1.2. Фазообразование в системах ZrO_2-GeO_2 и HfO_2-GeO_2	17
1.3. Методы получения германатов металлов	21
1.3.1. Керамический метод	22
1.3.2. Гидротермальный метод	23
1.3.3. Золь-гель метод	25
1.3.4. Метод прекурсоров	26
1.3.5. Метод с применением механохимической активации	28
1.4. Методы синтеза германатов циркония и гафния	30
1.5. Сцинтилляция германатов металлов	32
1.6. Германаты циркония и гафния как кандидаты для интерфазных материалов для керамических композитов, армированных волокнами	34
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
2.1. Реактивы и материалы	37
2.2. Получение порошков германатов гафния и тонких пленок на его основе	39
2.2.1. Синтез порошков германатов гафния из оксидов	39
2.2.2. Синтез германатов гафния из мехактивированных оксидов	39
2.2.3. Синтез германатов гафния методом соосаждения	40
2.2.4. Получение пленкообразующих растворов и покрытий	41
2.2.5. Получение модельных SiC/SiC_f миникомпозитов	42
2.3. Методы исследований	43
2.3.1. Методы исследования порошков	43
2.3.2. Методы исследования золь и покрытий, полученных из них	45
2.3.3. Исследование разрывной прочности волокон	46
2.3.4. Методы исследования модельных SiC/SiC_f композитов	47
2.3.5. Исследование люминесцентных свойств германатов	50

ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕРМАНАТОВ

ГАФНИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

3.1. Прямое взаимодействие оксидов	51
3.1.1. Исследование фазообразования в системе $\text{HfO}_2 - \text{GeO}_2$ методами РФА и КР спектроскопии	51
3.1.2. Морфология исходных диоксидов и продуктов, полученных прямым взаимодействием диоксидов	58
3.2. Взаимодействие диоксидов германия и гафния с применением предварительной механической обработки	62
3.2.1. СЭМ и ПЭМ анализ обработанных оксидов	66
3.2.2. Влияние термообработки на фазообразование в системе $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$	71
3.3. Метод соосаждения	77
3.3.1. Фазовый состав германатов гафния, полученных методом соосаждения	77
3.3.2. Морфология германатов гафния, полученных методом соосаждения	82
3.4. Сравнительный анализ методов синтеза германатов гафния	83

ГЛАВА 4. НЕКОТОРЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

ПОРОШКОВ ГЕРМАНАТОВ ГАФНИЯ

4.1. Термические свойства германата гафния	85
4.2. Люминесцентные свойства германатов	88

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ГЕРМАНАТОВ

ГАФНИЯ НА SiC ВОЛОКНАХ

5.1. Свойства SiC волокон с покрытиями на основе германата гафния	91
5.1.1. Морфология и фазовый состав покрытий на SiC волокне	92
5.1.2. Разрывная прочность модифицированных волокон	103
5.2. Влияние покрытия на волокне на характер взаимодействия на границе «волокно-матрица» в модельных SiC/SiC _f композитах	106

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	112
-------------------------	-----

ВЫВОДЫ	114
---------------------	-----

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	119
--------------------------------	-----

ВВЕДЕНИЕ

Уровень развития современной техники в значительной степени определяется наличием необходимых материалов с заранее заданными свойствами. Так, все чаще возникает необходимость в материалах для эксплуатации в критических условиях температур, механических нагрузок и агрессивных сред. В аэрокосмической технике, ядерной энергетике требуются материалы со сверхвысокой прочностью, твердостью, жаростойкостью, коррозионной стойкостью, работоспособных при температурах 2000°С и выше. Поиск таких материалов, как и развитие новых подходов к решению проблем их целенаправленного получения и исследования физико-химических свойств является одним из основных и долгосрочных направлений современного материаловедения и химии твердого тела.

Одним из наиболее значимых направлений в современном высокотемпературном и сверхвысокотемпературном материаловедении является разработка керамики на основе сложных оксидов [1-6]. Сложившаяся тенденция объясняется уникальными свойствами оксидной керамики по сравнению с некоторыми материалами, например, металлами. Действительно, относительно невысокая плотность, высокая огнеупорность, прочность, твердость, устойчивость к воздействию агрессивных сред, высокая температура плавления, окислительная устойчивость, а также биологическая совместимость (в некоторых случаях) обеспечивают их настоящее и перспективное применение не только в высокотемпературном материаловедении, но и в других областях науки и техники (режущие и абразивные инструменты, теплозащитные покрытия, биопротезы, электротехника и т.д.) [7,8].

Диоксид циркония – одно из наиболее востребованных и достаточно хорошо изученных соединений [9–14]. Его физико-химическим свойствам, методам получения и использованию в различных областях посвящено огромное количество работ, в том числе, монографий. Описаны способы получения ZrO_2 в виде порошков, покрытий, тонких пленок, спеченных изделий, исследованы физико-химические и функциональные свойства этих материалов. Достаточно большое внимание уделено и исследованию систем двойных оксидов циркония. Должное развитие получили работы по изучению системы ZrO_2 - GeO_2 . Так, в работах [15-17] впервые комплексно были исследованы соединения, образующиеся в системе ZrO_2 - GeO_2 путем прямого взаимодействия диоксидов циркония и германия, а также методом соосаждения. Было показано, что

прямое взаимодействие диоксидов циркония и германия происходит при температурах выше температуры плавления GeO_2 (1115°C) с хорошим выходом (96-98% масс.). Основанный на соосаждении из раствора, способ позволяет получать однофазные соединения Zr_3GeO_8 и ZrGeO_4 уже при температурах $800-850^\circ\text{C}$. Было подтверждено существование в системе $\text{ZrO}_2\text{-GeO}_2$ твердых растворов замещения и уточнены границы их областей гомогенности. Исследование термического поведения германатов циркония вплоть до температуры 2300°C показало, что оба германата циркония обладают высокой термической стабильностью и разлагаются при температурах $\sim 1840^\circ\text{C}$ (ZrGeO_4) и $\sim 1630^\circ\text{C}$ (Zr_3GeO_8).

Одним из наиболее интересных направлений развития работ по германатам циркония стало исследование их свойств как интерфейсов для керамоматричных композитов. Так, в 2003 г. в США был получен патент на использование не только германатов циркония, но и германатов церия и гафния в качестве интерфейсных покрытий на керамических (алюмооксидных и карбидокремниевых) волокнах [18]. Хотя в этом патенте не приводилось никаких подробных сведений о функционировании германатов циркония, гафния и церия как интерфейсов в керамическом композите, однако впервые было заявлено о потенциальной возможности этих соединений деформироваться под действием напряжений, возникающих в вершине матричной трещины благодаря шеелитоподобной слоистой структуре, и, таким образом, осуществлять основное предназначение интерфейсы в керамическом композите. Особенно подчеркивалась окислительная и термическая устойчивость этих соединений. Отдельные работы по нанесению тонких покрытий на основе германатов циркония на плоские подложки, а также на волокна проводились и в нашей стране [15, 19]. Но никаких систематических работ по разработке методов нанесения тонких покрытий германатов гафния на искривленные подложки, таких как микронные волокна, а также исследований их свойств не предпринималось. Между тем, изучение германатов гафния как интерфейсных покрытий может представлять особый интерес для разработки трещиностойких SiC/SiC_f композитов, предназначенных для изготовления деталей ядерных реакторов. Ранее предложенные интерфейсные материалы для конструкционных SiC/SiC_f композитов, из которых изготавливаются детали авиационных двигателей, оказались не пригодными для выполнения своей функции в керамических композитах, предназначенных для изготовления деталей ядерных реакторов. Радиационное

воздействие приводило к деградации интерфазы. Германат гафния, имеющий набор свойств, необходимых интерфазам, кроме того, обладает радиационной устойчивостью.

Гафний является ближайшим аналогом циркония. Химия гафния - достаточно молодое научное направление. После открытия этого элемента его специфические свойства длительное время не были известны, вследствие чего металлический гафний и его соединения не находили практического применения. Так, например, до 1930 г. в Европе было получено лишь около 70 г HfO_2 [20]. С обнаружением свойства металлического гафния хорошо поглощать тепловые нейтроны в середине прошлого века, его химия получила огромный импульс. В течение 5-7 лет были разработаны эффективные способы выделения в чистом виде металлического гафния, его диоксида и некоторых других соединений. Сам металлический гафний и его соединения стали доступны для исследований и современного производства. Доступность соединений гафния послужила мощным толчком для широкого исследования их физико-химических свойств. Следует подчеркнуть, что разработка методов синтеза и последующее изучение физико-химических свойств гафния и его соединений каждый раз приводили к возникновению новых и очень востребованных направлений в самых различных областях материаловедения. Именно соединения гафния оказывались самыми подходящими кандидатами там, где требовались **одновременно** высокая термическая стабильность, химическая инертность, тугоплавкость, высокая прочность, радиационная устойчивость материала.

Так, например, изучение физико-химических свойств одного из важнейших представителей соединений гафния – его диоксида – выявило высокую тугоплавкость, высокую коррозионную стойкость, термическую стабильность [20]. Набор таких ценных свойств позволил рассматривать это соединение как одно из наиболее перспективных для создания высокотемпературных материалов, что, в свою очередь, стимулировало развитие областей техники, связанных с разработкой нового поколения летательных аппаратов [21]. Другое свойство - высокая стабильная прозрачность в диапазоне длин волн от 200 до 800 нм и, частично в инфракрасной области - определило возможность применения HfO_2 для создания высокопрочных отражающих покрытий космических аппаратов. Исследование диэлектрических свойств диоксида гафния заложило основы нового направления в микроэлектронике [22, 23]. Еще более впечатляющим является способность диоксида гафния к иммобилизации биоорганических молекул, что нашло

применение в создании биосенсорных устройств с высокой разрешающей способностью [24, 25]. Можно заключить, что диоксид гафния и родственные соединения, заняли нишу, не оспариваемую никакими другими элементами.

Среди кислородсодержащих соединений германаты гафния HfGeO_4 и Hf_3GeO_8 пока остаются наименее изученными объектами, однако информация о некоторых свойствах этих соединений служит основой для их серьезного изучения. Так, было установлено, что германаты гафния, в том числе легированные некоторыми тетравалентными катионами, приобретают способность излучать в видимой или ультрафиолетовой области при облучении их рентгеновскими лучами. Наряду с химической инертностью, это свойство делает германаты гафния особенно востребованными в рентгенографии [26-28], при разработке композитов, содержащих флуоресцирующие частицы, и флуоресцирующих чернил.

Как уже упоминалось выше, германаты гафния имеют слоистую кристаллическую структуру и окислительную устойчивость, а кроме того, могут образовывать прочные связи с карбидокремневыми волокнами за счет $\text{Si} - \text{O} - \text{Ge}$ связей, что делает их потенциальными кандидатами на роль интерфейсов в керамических композитах. В дополнение к этим свойствам гафнийсодержащие соединения имеют большое сечение поглощения нейтронов, что делает их весьма перспективными для ядерных применений [29]. Можно предположить, что используемые как интерфейсы для SiC_f/SiC (или $\text{Al}_2\text{O}_{3f}/\text{Al}_2\text{O}_3$) композитов германаты гафния будут более устойчивы к нейтронному излучению, чем многослойные $(\text{C}/\text{SiC})_n$ интерфейсы, которые ранее были разработаны для этих целей [30].

Германаты гафния занимают в списке востребованных соединений гафния не последнее место. Они уже проявили, но не до конца, свой потенциал как перспективные люминофоры, не требующие допирования, как теплозащитные покрытия и интерфейсы для высокотемпературных композитов, армированных SiC волокнами. Для полного раскрытия практического потенциала этих соединений необходимы фундаментальные знания о закономерностях их получения, в том числе, в виде тонких покрытий, знания о взаимосвязи состава и функциональных свойств. Однако до настоящего времени набор литературных данных о свойствах германатов гафния был ограничен и содержался лишь в нескольких работах, посвященных методам синтеза и определению структуры полученных соединений. При этом остаются недостаточно изученными фазовые

равновесия в системе $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$, термические и другие функциональные свойства, как в массивном состоянии, так и в виде тонких покрытий.

Востребованность германатов гафния в различных областях материаловедения и получение достаточных и надежных данных о физико-химических свойствах данной системы составляют прикладной и фундаментальный аспект актуальности данной работы.

Цель работы:

Разработка способов синтеза и комплексное физико-химическое исследование свойств германатов гафния в объемном состоянии и в виде тонких пленок.

Задачи, решаемые в работе:

1. Разработка новых и усовершенствование известных способов синтеза порошков германатов гафния. Исследование закономерностей их образования.
2. Физико-химическое исследование фазообразования в системе $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$.
3. Изучение термической стабильности германата гафния состава HfGeO_4 , установление закономерностей термических превращений.
4. Разработка способов синтеза германатов гафния в виде тонких покрытий на карбидокремниевых волокнах и установление взаимосвязи между условиями синтеза и свойствами модифицированных волокон.

Поставленные в работе задачи соответствуют паспорту специальности 02.00.21 – Химия твердого тела в части (i) Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также других внешних воздействий на физико-химические, микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов; (ii) Химическое материаловедение. Дизайн и модифицирование структур твердых тел и материалов.

Научная новизна полученных результатов:

- Разработан метод синтеза германатов гафния с использованием предварительной механохимической активации смеси исходных оксидов. Показано, что температура образования германатов смещается на 200°C в низкотемпературную область по сравнению с методом прямого взаимодействия.

- Методом фотоэмиссионного термического анализа исследовано поведение германата HfGeO_4 вплоть до температуры 2300°C . Показано, что он проявляет высокую термическую стабильность и разлагается при температуре выше 1800°C с образованием твердого диоксида гафния и выделением диоксида германия в газовую фазу.

- Разработан новый способ синтеза стабильных пленкообразующих золь германатов гафния, основанный на соосаждении гидратированных оксидов и их последующей высокоинтенсивной ультразвуковой обработке в водной среде.

- С помощью комплекса физико-химических методов получен массив данных по морфологии, фазовому и элементному составу многослойных HfGeO_4 покрытий на SiC волокнах. Изучено их влияние на характер взаимодействия на границе раздела волокно/матрица в однонаправленных SiC/SiC_f композитах.

Практическая значимость работы:

- Оптимизированы методики синтеза германатов гафния, полученных прямым взаимодействием как исходных, так механохимически обработанных диоксидов германия и гафния, а также методом соосаждения из водных растворов.

- Изучено термическое поведение германата гафния HfGeO_4 , определены температуры и продукты его термического разложения, на основе чего предложено использование германата гафния в качестве высокотемпературных конструкционных материалов и теплозащитных покрытий

- Разработан новый способ получения стабильных пленкообразующих водных золь, содержащих смешанные гидратированные формы диоксидов гафния и германия. Способ позволяет наносить интерфейсные покрытия, в том числе многослойные на непрерывные SiC микроволокна в целях армирования ими высокотемпературных керамоматричных композитов.

На защиту выносятся:

- параметры и основные закономерности синтеза порошков германатов гафния, основанные на прямом взаимодействии диоксидов германия и гафния, взаимодействии диоксидов германия и гафния, подвергнутых предварительной механической обработке, соосаждении гидратированных диоксидов;

- способ и параметры синтеза германата гафния в тонкопленочном состоянии;

- результаты исследования термических свойств германата гафния, схема его термического разложения;
- функциональные свойства SiC волокон с покрытиями из германата гафния в зависимости от параметров нанесения покрытий.

Личный вклад соискателя:

В диссертации изложены результаты исследований, выполненных соискателем как самостоятельно, так и в сотрудничестве с соавторами. Личный вклад автора заключается в поиске информации, обобщении и систематизации литературных данных; непосредственном выполнении синтеза всех соединений различными методами; выборе оптимального состава пленкообразующей композиции на основе германата гафния; нанесении покрытий на карбидокремниевые подложки и изготовлении экспериментальных образцов миникомпозитов; проведении физико-химических исследований и изучении функциональных свойств полученных соединений и материалов; обработке полученных экспериментальных данных с использованием соответствующего программного обеспечения.

Исследования образцов методами СЭМ, ЭДС, РФА, ФЭТА, и КР-спектроскопии проведены специалистами ИХТТМ СО РАН, ИГМ СО РАН, ИНХ СО РАН при непосредственном участии соискателя.

Планирование исследования, обсуждение, интерпретация полученных результатов, формулировка выводов работы проводились совместно с научным руководителем. Подготовка публикаций проводилась совместно с соавторами и научным руководителем.

Апробация работы и публикации:

По результатам исследования опубликовано 17 научных трудов, в том числе 4 статьи в рецензируемых журналах, входящих в базу данных Web of Science и рекомендуемых ВАК РФ, а также 13 тезисов докладов, получен патент РФ (№ 2564363, опубл. 27.09.2015).

Основные положения и результаты диссертационной работы были представлены на 13 международных и российских конференциях и семинарах: Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016»

(Екатеринбург, 2016); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Химические проблемы современности» (Донецк, 2016); II Всероссийская конференция с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов» (Новосибирск, 2015); Всероссийская конференция с международным участием «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» (Томск, 2015); 7th International Conference on Chemistry and Chemical Education. Sviridov Readings (Минск, Беларусь, 2015); International Conference on Surface Engineering for Research and Industrial Applications (Новосибирск, 2014); YUCOMAT-2014 (Herceg-Novi, Montenegro, 2014); VIII International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying (Krakow, Poland, 2014); VIII Всероссийская научная конференция молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск, 2014); The 3rd Russia – Japan Workshop «Problems of advanced materials» (Новосибирск, 2013); 50, 51, 52-ая Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2012, 2013, 2014).

Работа была выполнена в соответствии с планом НИР Института химии твердого тела и механохимии СО РАН и аспирантским планом, и была поддержана грантом Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ № НШ-2938.2014.3, интеграционным проектом ОХНМ РАН № 5.2.1, а также грантом РФФИ № 16-33-00720 для молодых ученых и аспирантов.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР «МЕТОДЫ СИНТЕЗА, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГЕРМАНАТОВ МЕТАЛЛОВ 4 b ГРУППЫ»

1.1. Оксиды металлов 4 b подгруппы

Металлы четвертой подгруппы (титан, цирконий, гафний), а также их соединения имеют очень важное значение для различных отраслей науки и техники. Так, титан благодаря легкости (плотность титана вдвое меньше плотности стали), термической, механической и коррозионной стойкости является важным конструкционным материалом [1, 3, 31]. Он химически устойчив в растворах щелочей, а при температуре 300-350°C титановые сплавы в 10 раз прочнее алюминиевых. Введение в титан и цирконий легирующих добавок придает металлам ценные механические свойства. Например, прочность и стойкость к растрескиванию титановых сплавов, содержащих 3-6% алюминия, почти втрое выше, чем технического титана, а их коррозионная стойкость в 15 раз больше, чем нержавеющей стали. Из титана изготавливают корпуса и детали самолетов, ракет, подводных лодок, газотурбинных двигателей, химических реакторов. Он хорошо вживляется в организм человека, поэтому из него делают протезы [32].

Цирконий, очищенный от гафния, ввиду малого сечения захвата нейтронов, применяется в атомном реакторостроении в качестве оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ), содержащих ядерное топливо (уран, плутоний и т.д.). Гафний, в отличие от циркония, имеет большое сечение захвата тепловых нейтронов и используется как поглотитель нейтронов для контроля мощности ядерных реакторов (управляющие стержни) энергетических установок, например, атомных подводных лодок [33, 34]. Цирконий и гафний служат легирующими добавками к титановым, вольфрамовым, железоникелевым суперсплавам, сохраняющим высокую механическую прочность и коррозионную стойкость при температурах выше 1000°C. Они находят применение в качестве материалов в химическом машиностроении, самолетостроении, электронике (вакуумные вводы, экраны, геттеры и т.д.)

Среди соединений титана, циркония и гафния особенный интерес представляют оксиды этих металлов. Обзору свойств диоксида титана и циркония посвящено достаточно большое количество литературы, в том числе, монографии [1, 7, 31, 35, 36].

Коротко перечислим основные физико-химические свойства TiO_2 . В настоящее время известно несколько оксидов титана, начиная от низших, например Ti_6O , Ti_3O , до высшего TiO_2 . В целом, для металлов четвертой подгруппы наиболее характерны диоксиды MO_2 . Диоксид титана TiO_2 существует в виде трех полиморфных модификаций: рутила, анатаза и брукита, которые встречаются в природе в виде минералов. Брукит и анатаз относятся к низкотемпературным модификациям оксида титана и при нагревании выше 850°C превращаются в термодинамически более устойчивый рутил, который имеет температуру плавления 1870°C . Чистый диоксид титана представляет собой бесцветные кристаллы, является амфотерным оксидом, но не растворим в разбавленных минеральных кислотах (за исключением плавиковой). Диоксид титана является важным керамическим материалом, а области его применения остаются достаточно широкими. Порошок диоксида титана с частицами размером 20-50 нм благодаря высокой отражательной способности используется в качестве пигмента при производстве красок (титановые белила), пластмасс, синтетических волокон, резины, бумаги, которым он придает белизну и непрозрачность. Диоксид титана входит так же в состав белых эмалей и термостойких стекол. Показатель преломления этого вещества (2,61 – 2,90) выше, чем оксида цинка (2,00) и алмаза. Белила на основе диоксида титана химически инертны, не токсичны и в отличие от свинцовых не темнеют. В последнее время диоксид титана широко применяется в виде тонких пленок для фотокаталитических процессов и защитных щелочестойких покрытий [37-41].

Для диоксида циркония и гафния известны три кристаллические модификации - моноклинная, тетрагональная и кубическая [36, 42]. За стандартное состояние ZrO_2 (крист.) при комнатной температуре принята моноклинная модификация. При 1170°C наблюдается полиморфный переход моноклинной модификации в тетрагональную, который сопровождается уменьшением объема и повышением плотности вещества. При понижении температуры это приводит к возникновению напряжений и растрескиванию массивных образцов, что препятствует применению чистого ZrO_2 в качестве огнеупорного материала. Однако замещение части ионов Zr^{4+} (допирование) в кристаллической решетке двух- и трехзарядными катионами с большими радиусами (Ca^{2+} , Y^{3+} и т.д.) приводит к увеличению параметров кристаллической решетки и стабилизации тетрагональной/кубической модификации. Переход в кубическую фазу происходит при температуре 2350°C [43, 44]. Диоксид циркония, стабилизированный

небольшим количеством Y_2O_3 (<5% мол.), обладает высокой прочностью, вязкостью, износо- и термостойкостью при низкой теплопроводности и используется в качестве элементов высокотемпературной конструкционной керамики для реакторов и огнеупоров, абразивных инструментов, стекол, теплозащитных покрытий для деталей газотурбинных двигателей, а также в твердых электролитах для химических источников тока [45]. Ввиду химической инертности и пассивности в биохимических процессах живых организмов, диоксид циркония применяется также и в медицине (изготовление зубных коронок, искусственных протезных суставов в ортопедии, хирургических инструментов) [46, 47].

Стоит отметить, что в основном состоянии атомы элементов четвертой группы имеют электронную конфигурацию $(n-1)d^2ns^2$. Увеличение числа электронных слоев приводит к заметному росту атомного радиуса при переходе от титана к цирконию. Однако дальнейший рост атомного радиуса, связанный с появлением у атома гафния электронов на шестом энергетическом уровне, практически полностью нивелируется сжатием электронных слоев при заполнении $4f$ -оболочки (лантаноидное сжатие), вследствие чего атомные, а также ионные радиусы гафния и циркония практически совпадают (0,86 и 0,85 Å для Zr^{4+} и Hf^{4+} соответственно) [20, 48]. Это приводит к значительному сходству свойств соединений этих элементов, а их разделение представляет собой довольно нелегкую задачу (гафний всегда присутствует как примесь во всех минералах-источниках циркония – его содержание в цирконе в среднем достигает 1%, что соответствует отношению кларков этих элементов в земной коре).

Диоксид гафния

Диоксид гафния представляет собой тугоплавкое ($T_{пл}$ около 2800°C) соединение белого цвета и является одним из самых труднолетучих оксидов. При температуре 2667°C давление пара составляет всего $3 \cdot 10^{-5}$ атм [49-51]. При комнатной температуре устойчивой является моноклинная модификация, при высоких – тетрагональная и кубическая. Параметры решетки моноклинного диоксида гафния близки к параметрам решетки диоксида циркония. По справочным данным Гурвича и др. [42], переход моноклинной модификации HfO_2 в тетрагональную наблюдается при температуре 2100 К, а переход тетрагональной модификации в кубическую – при 2793 К, которая стабильна вплоть до температуры плавления оксида (3073 К). Можно отметить, что в

некоторых литературных источниках [20, 52, 53] приводятся значения температур перехода, отличные от тех, которые приведены в справочнике [42]. Такое расхождение может быть обусловлено наличием примесей в оксиде гафния, различной скоростью нагрева образцов, которая не всегда контролируется. Большое значение имеют также термическая предыстория и способ получения материала, от которых зависит степень дефектности структуры кристаллической решетки.

Диоксид гафния имеет огромное значение во многих областях техники, но особенно в тех, которые связаны с функционированием изделий в экстремальных условиях. Благодаря высокой температуре плавления, окислительной устойчивости, химической инертности, низкой летучести и твердости диоксид гафния используется в качестве элементов конструкционной керамики, предназначенной для работ в области высоких температур. Интерес к диоксиду гафния, а также к другим тугоплавким соединениям гафния, таким как HfB_2 , HfC и HfN особенно возрос в последние годы в связи с развитием области сверхвысокотемпературного материаловедения и разработки материалов, предназначенных для функционирования в экстремальных условиях температур (2000°C и выше), в окислительной среде при высоких механических нагрузках. Рекордно низкая теплопроводность в ряду тугоплавких оксидов ($2.5 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) в сочетании с высокой прочностью позволяет использовать HfO_2 при изготовлении теплоизоляторов высокотемпературных термодар, защитных оболочек ядерных реакторов. Гафнаты редкоземельных элементов рассматриваются как наиболее подходящие кандидаты для теплозащитных покрытий гиперзвуковых летательных аппаратов [54-57].

Другой бурно развивающейся в последнее время областью, где диоксид гафния занял важное место, является микроэлектроника. Диоксид гафния в виде тонких пленок стал необходимым компонентом различных полупроводниковых устройств [58]. Благодаря таким своим свойствам как широкая запрещенная зона, высокая диэлектрическая проницаемость и малые токи утечки, HfO_2 рассматривается в качестве альтернативного диэлектрика для замены традиционно используемого диоксида кремния [59]. Можно отметить, что корпорация Intel с 2007 года анонсировала планы по использованию high-k диэлектрика на основе HfO_2 .

Очень важным свойством диоксида гафния является его способность к эффективному поглощению рентгеновских и гамма-лучей и к переизлучению в видимой

и ультрафиолетовой области, что в сочетании с другими свойствами (например, химической инертностью) позволяет использовать его в качестве матрицы для современных рентгеновских люминофоров и сцинтилляторов [60].

В последние годы диоксид гафния (моноклинная модификация) в виде тонких пленок нашел применение в качестве компонента биосенсорных устройств с высокой разрешающей способностью для иммобилизации нуклеиновых кислот и иных биоорганических молекул и в качестве мембран, например, для ДНК [24, 25]. Эти работы находятся сейчас на острие области, связанной с разработкой биосенсоров.

Прежде чем перейти к рассмотрению свойств германатов гафния, отметим интересную особенность развития химии гафния. Металлический гафний и его соединения не находили практического применения до тех пор, пока в середине прошлого века не было обнаружено свойство металлического гафния хорошо поглощать тепловые нейтроны. С этим открытием химия гафния получила мощный импульс. Доступность соединений гафния послужила мощным толчком для широкого исследования их физико-химических свойств. Так, изучение физико-химических свойств одного из важнейших представителей соединений гафния – его диоксида – выявила высокую тугоплавкость, высокую коррозионную стойкость, термическую стабильность. Набор таких ценных свойств позволил рассматривать это соединение как одно из наиболее перспективных для создания высокотемпературных материалов, что, в свою очередь, стимулировало развитие областей техники, связанных с конструированием новых образцов летательных аппаратов. Другое выявленное свойство – высокая стабильная прозрачность в диапазоне длин волн от 200 до 800 нм и, частично в инфракрасной области – определило возможность применения HfO_2 для создания высокопрочных отражающих покрытий космических аппаратов. Исследование диэлектрических свойств диоксида гафния заложило основы нового направления в микроэлектронике. Еще более впечатляющим является способность диоксида гафния к иммобилизации биоорганических молекул, что нашло применение в создании биосенсорных устройств с высокой разрешающей способностью. Таким образом, исследование физико-химических свойств диоксида гафния и выявление его новых качеств каждый раз приводило к возникновению новых направлений в самых различных областях материаловедения.

Диоксид германия

Так как объектом исследования настоящей работы являются германаты гафния, рассмотрим некоторые свойства диоксида германия. Диоксид германия является хорошо изученным соединением. Его свойствам посвящено достаточно большое количество литературы, в том числе, обзорного характера [61-66]. Здесь перечислим лишь основные свойства. Диоксид германия GeO_2 при нормальных условиях существует в двух стабильных кристаллических формах [61]. Известно, что аморфная модификация (стеклообразный диоксид), получаемая обычно быстрым охлаждением расплава, содержит структурные элементы в виде тетраэдров, сочлененных вершинами с возможностью их вращения вокруг мостиковой связи $\text{Ge} - \text{O} - \text{Ge}$, обеспечивая тем самым разнообразие структурных конфигураций. Стабильными кристаллическими модификациями диоксида германия являются низкотемпературная тетрагональная фаза (структура рутила) и высокотемпературная гексагональная фаза со структурой β -кварца. Существование двух термодинамически стабильных фаз объясняется строгим соотношением ионных радиусов $R(\text{Ge}^{4+})/R(\text{O}^{2-})$, равным 0,43. Оно близко к критическому значению 0,44, при котором тетраэдрическая координация атома металла меняется на октаэдрическую [67]. Вследствие этого, германий способен образовывать с кислородом полиэдры как в виде тетраэдров, так и октаэдров, причем и октаэдры, и тетраэдры разнообразным способом могут сочленяться в трехмерные структуры. Температура плавления оксида составляет 1116°C .

Ярко выраженная способность к полиморфизму и образование метастабильных и аморфных фаз предопределяет применение диоксида германия в различных практических направлениях. Так, диоксид германия используются в виде стекол специального назначения, а также является фотолюминесцентным материалом, диэлектриком с высокой диэлектрической константой, активатором оксидных и галогенных люминофоров. Аморфный GeO_2 обладает фотосенсорными свойствами [68]. Более подробные сведения об областях использования и свойствах диоксида германия приведены в обзорах [61-66].

1.2. Фазообразование в системах $\text{ZrO}_2\text{-GeO}_2$ и $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$

Германаты циркония и гафния (системы двойных оксидов $\text{ZrO}_2\text{-GeO}_2$ и $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$) до настоящего времени остаются малоизученными. Впервые данные по фазовым

равновесиям в этих системах были опубликованы в начале 60-х годов [69, 70]. Авторы провели синтез германатов методом спекания диоксидов металлов и методом соосаждения из водных растворов диоксидов Ge и Zr (более подробно методики синтеза германатов этих металлов будут описаны в последующих разделах). Методом рентгенофазового состава было обнаружено присутствие следующих фаз - германатов состава $ZrGeO_4$ и Zr_3GeO_8 и $HfGeO_4$ и Hf_3GeO_8 , для систем ZrO_2-GeO_2 и HfO_2-GeO_2 , соответственно [69].

Германаты циркония и гафния обладают кристаллической структурой типа шеелит, $CaWO_4$ (рис. 1). Структура шеелита имеет тетрагональную сингонию с пространственной группой симметрии $I4_1/a$ (точечная группа C_{4h}). Элементарная ячейка представляет собой центрированную тетрагональную призму, в которой изолированные тетраэдр GeO_4 соединены через атомы Zr или Hf. Каждый атом Zr или Hf окружен восемью атомами кислорода (рис. 2).

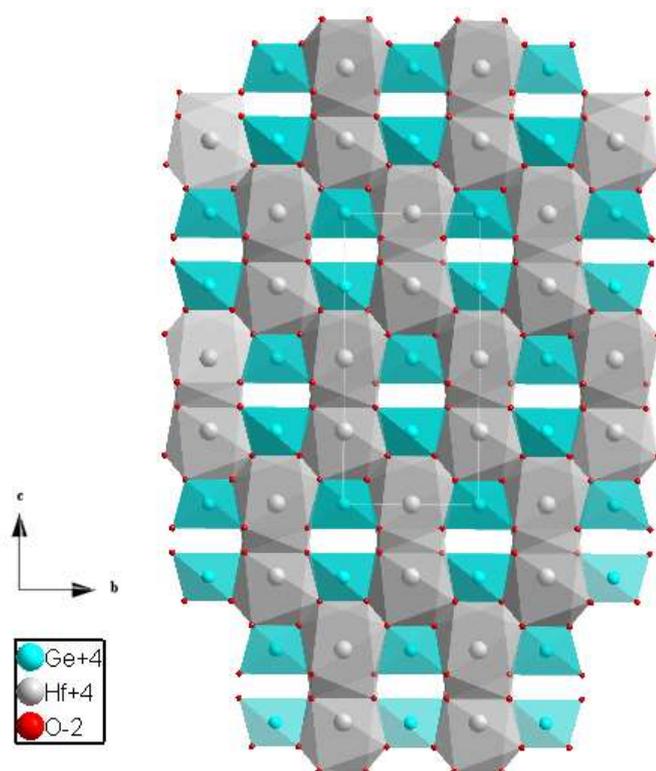


Рисунок 1. Шеелитоподобная кристаллическая структура германата гафния $HfGeO_4$.

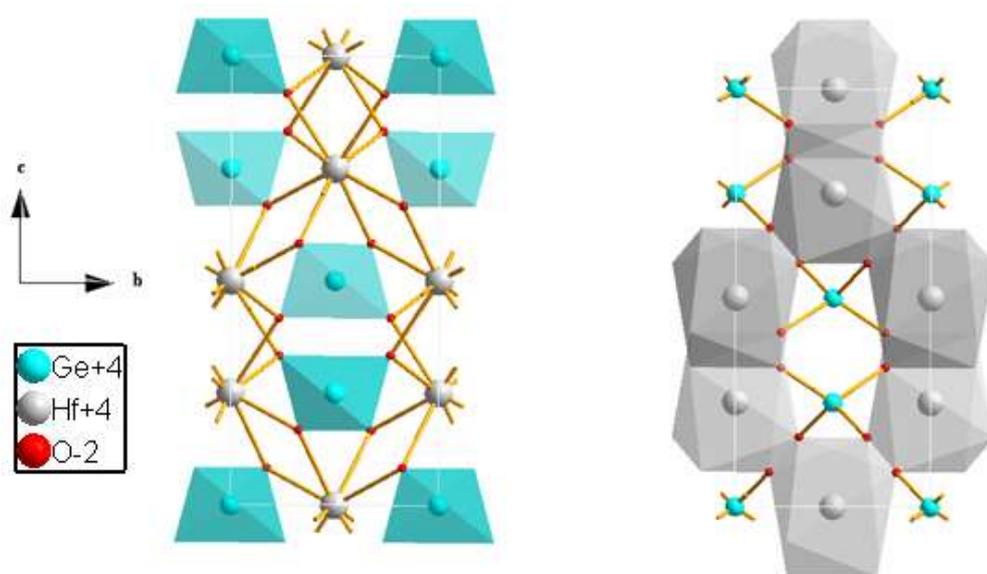


Рисунок 2. Проекция структуры $HfGeO_4$ на плоскость (100): тетраэдры GeO_4 (слева), восьмикоординационные полиэдры HfO_8 (справа).

Подробное изучение системы ZrO_2 - GeO_2 представлено в работах [15, 16]. Было установлено, что в системе ZrO_2 - GeO_2 существует два соединения состава Zr_3GeO_8 и $ZrGeO_4$. Ранее Colomban et al. [71] выдвинули предположение о существовании в этой системе твердых растворов. Для определения существования в ZrO_2 - GeO_2 системе твердых растворов и уточнения границ областей их гомогенности была проанализирована зависимость параметров элементарной ячейки от состава реакционной смеси, так как при внедрении в структуру ZrO_2 катиона с существенно меньшим ионным радиусом, наибольшие изменения проявляются в объеме элементарной ячейки полученных соединений. На рис. 3 приведены зависимости объемов ячейки германатов циркония от содержания GeO_2 в реакционной смеси по данным работы [16].

Для адекватного сравнения данных, для фазы ZrO_2 приведен удвоенный объем элементарной ячейки (ЭЯ). При увеличении содержания GeO_2 в реакционной смеси до 5 % (мол.) объем ЭЯ ZrO_2 уменьшался, а при дальнейшем увеличении содержания GeO_2 не менялся, поэтому было предположено, что растворимость GeO_2 в ZrO_2 не превышает 10 % (мол.). Объем ЭЯ соединения $ZrGeO_4$ меняется при изменении содержания GeO_2 от 45 до 50 % (мол.), что свидетельствует о том, что Zr^{4+} частично замещает Ge^{4+} в его позиции, при этом отклонение от стехиометрии не превышает 5 % (мол.) в пересчете на диоксид германия. Образование твердого раствора внедрения маловероятно в связи с

относительно большим размером катиона Zr^{4+} и отсутствием достаточно крупных пустот в структуре соединения. Как видно из рисунка 3, объем элементарной ячейки соединения Zr_3GeO_8 меняется во всем интервале значений содержания GeO_2 в смеси (5 - 45 % мол.). Непрерывное изменение объема ячейки, вероятно, связано с непостоянством состава соединения в пределах образца.

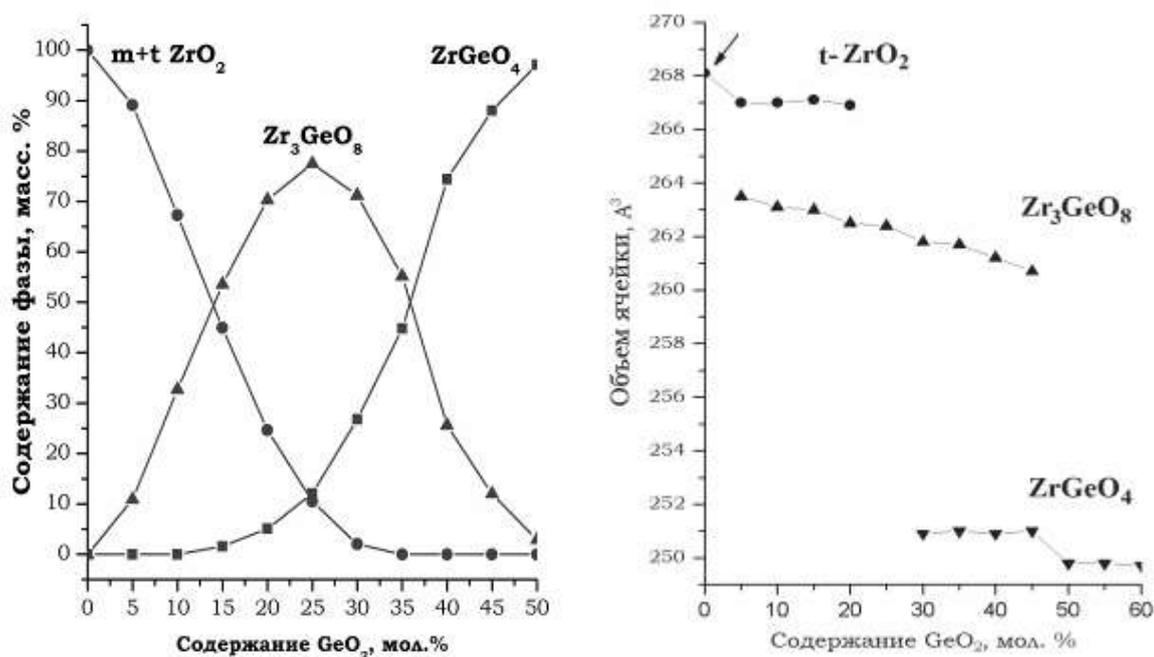


Рисунок 3. Зависимость содержания фаз от состава реакционной смеси (слева); зависимость объема элементарной ячейки от состава реакционной смеси (справа) по данным работы [16].

Авторами работ [15, 17] было проведено исследование термических свойств германатов циркония. Было обнаружено, что германат циркония $ZrGeO_4$ стабилен, по крайней мере, до температур 1800°C , а сам процесс разложения состоял из двух стадий. На первой стадии происходит частичное испарение диоксида германия и формирование обогащенного диоксидом циркония твердого раствора $ZrGeO_4$. На второй стадии - выделение оставшегося диоксида германия в газовую фазу, сопровождающееся изменением структуры твердой фазы и образованием диоксида циркония. Германат состава Zr_3GeO_8 , как было установлено, термодинамически менее стабилен, чем $ZrGeO_4$. Температура его разложения составляет $\sim 1600^\circ\text{C}$.

Для получения германатов гафния используют подходы, аналогичные тем, которые были разработаны для германатов циркония. Следует отметить, что физико-химические данные по системе двойных оксидов $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$, например, исследование области гомогенности германатов гафния, предела растворимости диоксида германия в диоксиде гафния, в литературе практически отсутствует. В литературе имеются сведения о структуре германатов гафния и некоторых функциональных свойствах [26-28, 72, 73].

Таким образом, анализ литературы показал, что данные о фазообразовании в системе $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$ весьма малочисленны и ограничиваются сведениями о структуре германатов HfGeO_4 и Hf_3GeO_8 .

1.3. Методы получения германатов металлов

Существует довольно обширная литература по синтезу германатов различных металлов. Согласно имеющимся литературным данным, все синтетические подходы можно условно разбить на две большие группы – «сухие» и «мокрые» методы синтеза. Варьирование условий синтеза (температура, давление, временной фактор и т.д.), позволяет получать германаты с определенной морфологией, микроструктурой, а, следовательно, и свойствами, необходимыми для решения самых разнообразных задач.

Следует отметить, что в последнее время наметилась тенденция использования германатов не только в виде массивных составляющих для элементов композита и различных конструкций, но и в виде наноразмерных порошков и покрытий. Многие германаты используются в качестве люминофоров для рентгенографии и магнитной оптики, различных детекторов, элементов транзисторов для микросхем. Растущая тенденция к миниатюризации конструкций электронных устройств устанавливает новые требования к получению порошков (особенно наноразмерных), которые должны обладать химической однородностью и мономодальным распределением размеров зерен. Такие порошки не могут быть приготовлены обычным методом спекания оксидов. Для синтеза наноразмерных порошков с улучшенными характеристиками использование «мокрых» методов (гидротермальный, золь-гель, соосаждение или метод прекурсоров) оказывается наиболее удобным.

1.3.1. Керамический метод

Наиболее распространенным методом получения германатов металлов остается метод прямого взаимодействия стехиометрической смеси оксидов соответствующих металлов [2, 74]. Это - так называемый, керамический метод (в дальнейшем будет использоваться именно этот термин). Наиболее очевидным преимуществом данного способа является простота исполнения. Согласно этому способу, германаты металлов получают спеканием стехиометрической смеси оксидов металлов, которые тщательно перемешивают с GeO_2 , прессуют и прокаливают. После прокаливания смесь размалывают и/или растирают, перемешивают, прессуют и вновь прокаливают. Эти операции повторяют до получения однородной массы. Как правило, равновесие достигается после трех-, четырехкратного прокаливания [2, 61, 74].

Схематически этот процесс можно описать совокупностью реакций, приведенных в качестве примера для германата натрия [61]. Исходными реагентами выступали диоксид германия и оксид натрия, либо карбонат натрия. Процесс проводят при температуре около 1000°C :



Примером получения германатов более сложного состава может служить синтез соединений типа $\text{Ln}_2\text{M}^{2+}\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Zn}$; $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$ или Y), которые представляют интерес как магнитные материалы [75, 76]. Процесс проводят путем нагревания стехиометрических смесей Ln_2O_3 , $\text{CaCO}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ и GeO_2 на воздухе при температуре 950°C в течение 10 часов. Затем порошок прессуется в виде таблеток и прокаливается в печи уже при 1100°C в течение 150 часов.

Дополнительным примером служат хромгерманаты редкоземельных элементов общей формулы RCrGeO_5 ($\text{R} = \text{Nd-Er}, \text{Y}$). Эти германаты обладают важными магнитоэлектрическими свойствами [77, 78]. Согласно описанному способу, смесь оксидов R_2O_3 , Cr_2O_3 и GeO_2 в стехиометрическом соотношении прокаливается на воздухе в течение 2 недель при температуре 1250°C . На рис. 4 приводится снимок, полученный с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), продукта NdCrGeO_5 .

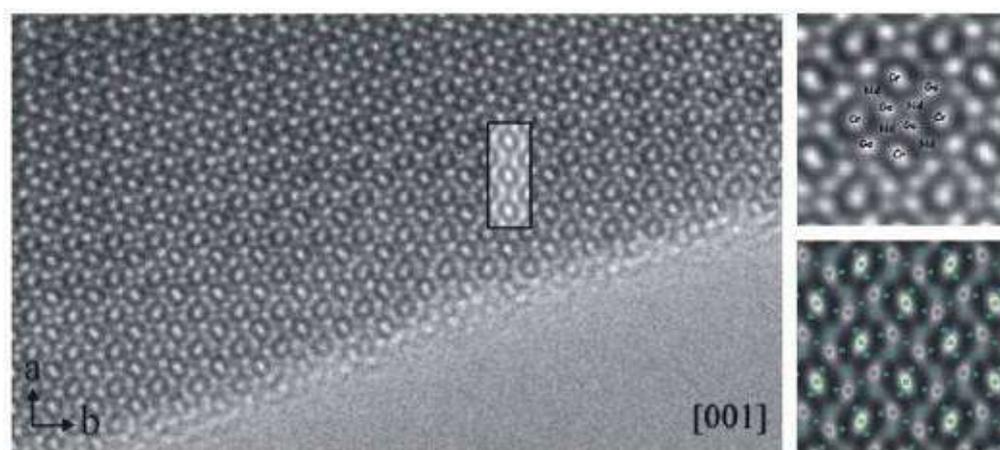


Рисунок 4. Снимки ПЭМ высокого разрешения $NdCrGeO_5$.

В работах Юхина и др. приводятся данные о синтезе германатов висмута состава $Bi_3Ge_3O_{12}$ и $Bi_{12}GeO_{20}$, которые имеют практический интерес в различных приложениях [79]. Синтез может быть осуществлен путем смешивания оксидов при молярном соотношении $Bi_2O_3:GeO_2$, равном 2:3 или 6:1, соответственно, и медленном нагреве смеси до 700-800°C.

Несмотря на явные преимущества, керамический метод имеет и определенные недостатки - высокие температуры начала и завершения синтеза (в большинстве случаев это 1000-1300°C). При этих температурах начинается плавление и испарение диоксида германия [80, 81]. Зачастую, при этих температурах происходит плавление и других оксидов, входящих в состав исходной смеси, что может нарушать требуемую стехиометрию по составу продукта. Дополнительные сложности получения однофазных продуктов связаны с диффузионными затруднениями, поэтому не всегда удается получить 100%-ый выход конечных продуктов [74]. Продолжительность отжига при больших температурах занимает от нескольких часов до нескольких недель, что делает этот способ весьма энерго- и времязатратным.

1.3.2. Гидротермальный метод

Гидротермальный метод - это метод получения различных химических соединений и материалов с использованием физико-химических процессов в закрытых системах, протекающих в водных растворах при температурах свыше 100°C и давлениях выше 1 бар [82, 83].

Метод основан на способности воды и водных растворов растворять при высокой температуре (до 500°C) и высоком давлении (10-80 МПа, иногда до 300 МПа) вещества, практически нерастворимые в обычных условиях – некоторые оксиды, силикаты, сульфиды, а также германаты. Основными параметрами гидротермального синтеза, определяющими свойства образующихся продуктов, являются начальное значение pH среды, продолжительность и температура синтеза, величина давления в системе. Синтез осуществляется в автоклавах, представляющих собой герметичные закрытые системы (например, стальные цилиндры), способные выдерживать высокие температуры и давление в течение длительного промежутка времени.

Для получения нанопорошков обычно используются реакции высокотемпературного гидролиза различных соединений непосредственно в автоклаве, а также гидротермальная обработка продуктов реакций при комнатной температуре. При этом происходит резкое увеличение скорости кристаллизации многих аморфных фаз в гидротермальных условиях. Преимуществами метода гидротермального синтеза являются возможность синтеза кристаллов веществ, нестабильных вблизи температуры плавления, возможность синтеза крупных кристаллов высокого качества. В качестве недостатков стоит отметить дороговизну оборудования и невозможность наблюдения за кристаллами в процессе роста

Существенному расширению возможностей гидротермального метода способствует применение дополнительных внешних воздействий на реакционную среду в процессе синтеза. В настоящее время подобный подход реализован в гидротермально-микроволновом, гидротермально-электрохимическом и гидротермально-механохимическом методах синтеза.

В качестве примера можно привести синтез германата висмута состава $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ гидротермальным методом в совокупности с микроволновым нагревом [84]. В качестве исходных реагентов были использованы растворы нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, раствор GeO_2 в воде и глицерин в качестве поверхностно-активного вещества. Тщательно перемешанная в сосуде смесь подвергалась микроволновому воздействию при 160°C в течение 10 мин. После охлаждения до комнатной температуры осадок фильтровали и сушили в вакууме при 80°C в течение 6 часов. Таким способом был получен германат висмута с морфологией кристаллов, напоминающей цветы (flower-like). Электронно-микроскопические снимки (СЭМ) продукта представлены на рис. 5.

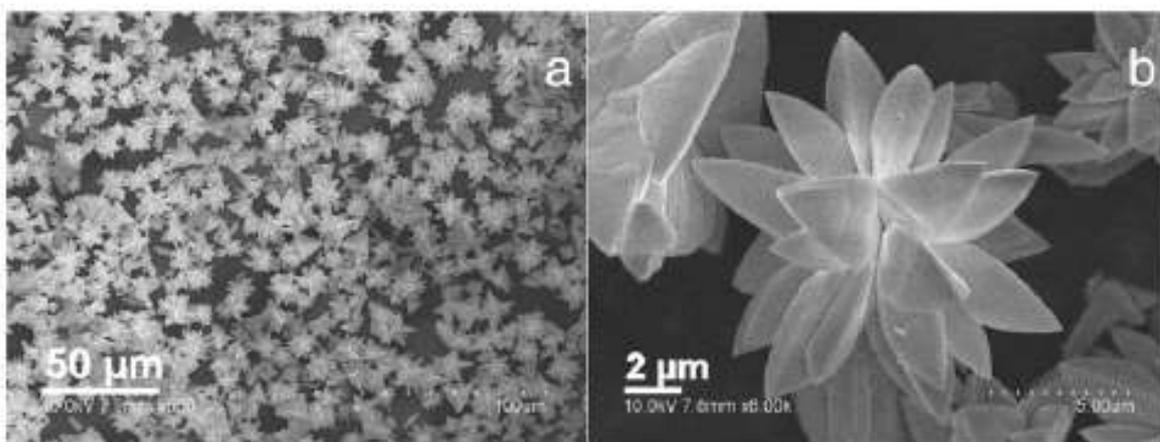


Рисунок 5. «Цветоподобные» структуры $Bi_4Ge_3O_{12}$, полученные гидротермальным способом.

1.3.3. Золь-гель метод

В основе золь-гель метода лежат процессы контролируемого гидролиза соединений, обычно алкоксидов $M(OR)_x$ ($M = Si, Ti, Zr, V, Zn, Al, Sn, Ge, Mo, W$ и др.) или соответствующих хлоридов, в водной или органической (чаще спиртовой) среде [85, 86].

На первой стадии золь-гель процесса реакции гидролиза и поликонденсации приводят к образованию коллоидного раствора – золя – частиц гидроксидов, размер которых не превышает нескольких десятков нанометров. Увеличение объемной концентрации дисперсной фазы или иное изменение внешних условий (pH, растворитель) приводят к интенсивному образованию контактов между частицами и образованию геля, в котором молекулы растворителя заключены в гибкую, но достаточно устойчивую трехмерную сетку, образованную частицами гидроксидов. Концентрирование золь с последующим гелеобразованием осуществляют путем фильтрации или упаривания.

Не менее важную роль в золь-гель методе играет процесс удаления растворителя из геля (сушка), в результате которого образуется ксерогель, особенностью которого является сохранение структурных элементов и достаточно высокие значения удельной поверхности. Большинство продуктов золь-гель синтеза используется в качестве прекурсоров при получении оксидных нанопорошков, твердых пленок или керамики.

Одним из примеров использования золь-гель метода является получение германата висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ [87]. В качестве исходных реагентов использовались нитрат висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и оксид германия, которые были взвешены согласно стехиометрическим расчетам и растворены в минимальном количестве 4% разбавленной азотной кислоты. Отдельно был приготовлен раствор винной кислоты в деионизированной воде, после чего растворы сливали и перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре. Затем смесь нагревали при постоянном перемешивании при 80°C в течение 2 ч, что привело к получению вязкого золя, который нагревали при 120°C и сушили до получения ксерогеля. Синтезированные порошки были разделены на две части и отжигались при двух различных температурных условиях. Тонкая структура нанокристаллов германата висмута приведена на рис. 6.

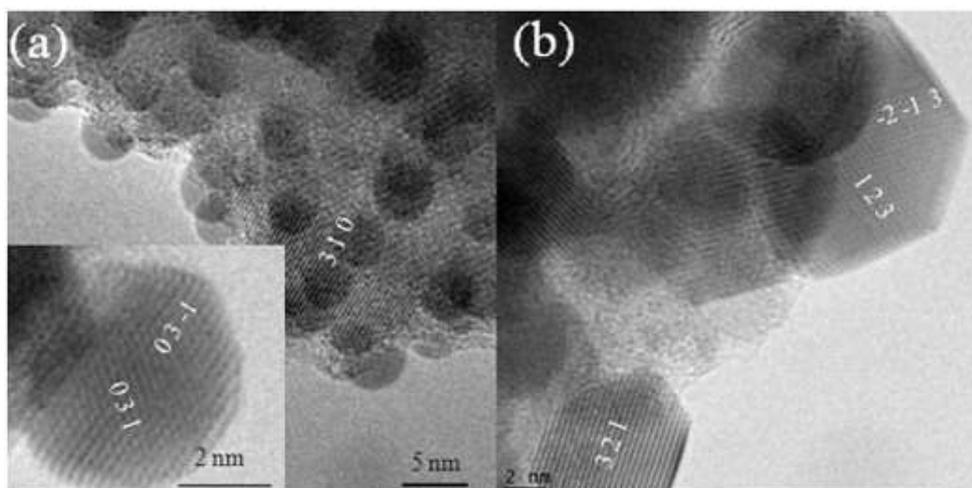


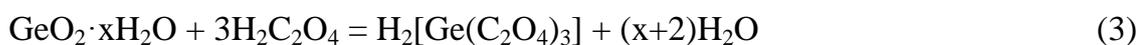
Рисунок 6. ТЭМ изображения нанокристаллических частиц германата висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, синтезированного: (а) гидротермальным и (б) золь-гель методом [87].

1.3.4. Метод прекурсоров

Использование растворов в качестве прекурсоров позволяет рассчитывать на более полную гомогенизацию и возможное включение германия в состав полупродуктов на низкотемпературных стадиях синтеза. В этой связи можно отметить, что хорошей растворимостью в воде обладают только германаты щелочных металлов и аммония [85]. В то же время, диоксид германия образует с некоторыми органическими веществами комплексные соединения, которые, в свою очередь, могут растворяться в различных

средах [88-90]. Возможность высокой гомогенизации компонентов при использовании таких прекурсоров в синтезе германатов весьма привлекательна.

В качестве примера можно привести данные по синтезу германатов бария Ba_2GeO_4 и германатов висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ через образование растворимых комплексов со щавелевой, винной и лимонными кислотами [91]. Известно, что щавелевая, лимонная и винная кислоты образуют комплексы с GeO_2 следующих составов: $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $\text{H}_5[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3]$ и $\text{GeO}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$, соответственно. Согласно описанной в литературе методике, диоксид германия вносили в водный раствор кислоты и нагревали до 90-100°C при перемешивании. После полного растворения диоксида германия в раствор добавляли стехиометрические количества нитрата бария или нитрата висмута в виде растворов. Объединенные растворы диоксида германия и соли медленно упаривали до формирования влажных осадков. Процесс можно описать реакциями (3) – (5). Высушенные при 100-150°C осадки отжигали в несколько приемов в интервале температур от 300 до 850°C. После каждой стадии термообработки образцы перетирали в агатовой ступке.



В настоящее время этот метод используется для синтеза германатов металлов, которые используются как диэлектрики, флуоресцентные и магнитные материалы, высокотемпературные сверхпроводники, катализаторы, а также для нанесения пленок и покрытий. К достоинствам метода относятся относительная простота и достаточно низкая температура термической обработки прекурсора, что позволяет практически полностью исключить процессы спекания при синтезе и получать нанодисперсные порошки тугоплавких сложных оксидов. Недостатками являются, во-первых, использование большой массы органических реагентов в расчете на единицу массы получаемого продукта, а во-вторых, отсутствие устойчивых комплексов некоторых элементов.

1.3.5. Метод с применением механохимической активации

Возможность проведения реакций непосредственно между твердыми телами, минуя стадию их растворения или расплава хотя бы одного из них, всегда была привлекательна в плане простоты технологического процесса. Методы их проведения разрабатываются с применением, в основном, термической активации. Метод механохимической активации, позволяющий создавать активные состояния в твердом теле, открывает определенную перспективу для ускорения таких реакций. Известно, что при высокоэнергетическом механическом воздействии происходят различные физические процессы, такие как упругая и пластическая деформация; разрушение (образование новой поверхности); локальное повышение температуры и давления; массоперенос между твердыми телами, внедрение примесей, аморфизация; эмиссия электронов, фотонов и т.д. [92-95].

В зависимости от природы обрабатываемых материалов и поставленных задач, механическое воздействие производится в импульсном режиме непосредственно на образец с помощью аппаратов различных конструкций:

1) Аппараты ударного действия (вихревые мельницы, струйные мельницы, дезинтеграторы) – установки, в которых механическое воздействие происходит при взаимных столкновениях частиц или при столкновении частиц с элементами аппарата, тем самым реализуется свободный удар.

2) Аппараты сдвигового действия (вальцевые мельницы или экструдеры различных типов), в которых происходит сильное трение частиц друг о друга или об элементы аппарата [96].

3) Аппараты, в которых удар и сдвиг совмещены.

Примером таких аппаратов могут служить валковые мельницы, в которых рабочими телами выступают шары из твердого материала, находящиеся внутри цилиндра, вращающегося вокруг своей оси. Единственной силой, действующей на рабочие тела, является гравитация. Одновременно она и ограничивает мощность мельницы, поскольку при высоких скоростях вращения центробежная сила способствует нахождению рабочих тел на внутренней поверхности барабана. Использование мельниц другой конструкции (планетарные мельницы, аттриторы, вибрационные мельницы) позволяет решить проблему.

Для вышеупомянутых аппаратов, в принципе, возможны несколько способов применения механической активации, такие как:

- предварительная активация исходных (или одного из исходных) компонентов перед термической обработкой;
- предварительная совместная активация смеси твердых веществ перед термической обработкой;
- проведение реакции непосредственно в момент подвода механической энергии (механохимический способ);

Целесообразность использования того или иного подхода зависит от природы изучаемого процесса.

Стадия предварительной активации исходных компонентов, приводящая к ускорению последующих твердофазных реакций, детально исследована на многих неорганических соединениях (сульфиды, соли, широкий круг оксидов металлов) [94]. Еще несколько десятилетий назад было показано, что механохимический метод может с успехом использоваться и в многокомпонентных системах для получения ряда практически важных соединений. В качестве примера можно привести механохимический синтез щелочно-редкоземельных молибдатов и вольфраматов в трехкомпонентных системах [97]. Обычным способом получения указанных соединений является высокотемпературный отжиг (800-1100°C) стехиометрических смесей оксидов щелочного металла, молибдена (вольфрама) и редкоземельного элемента в течение десятков или даже сотен часов с многократным перетиранием спеков [97]. Использование же механической активации позволяет существенно ускорить протекание реакции и понизить необходимые температуры отжига, а в ряде случаев - непосредственно получить конечный продукт. Например, методами дифференциально-термического анализа (ДТА) и рентгенофазового анализа (РФА) было установлено, что калий-гадолиниевый вольфрамит может быть синтезирован в течение короткого времени (1-2 часа) при температуре обжига (500-600 °C), что на сотни градусов ниже обычной (900 °C), если исходную смесь предварительно активировать в центробежной планетарной мельнице в течение 15-30 минут [97, 98].

Данный метод может быть использован и для получения германатов металлов. Синтез может быть реализован и в обычных шаровых вибромельницах даже без использования обжига активированных смесей реагентов [98]. Таким способом были

получены силикаты и германаты висмута общей формулы $x\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Me}^{\text{IV}}\text{O}_2$, где $x=6$, $y=1$ и $x=2$, $y=3$ ($\text{Me}^{\text{IV}} - \text{Ge}, \text{Si}$).

Преимущества вышеописанного метода перед керамическим очевидны. При керамическом способе синтеза недостаточная гомогенизация двух или более твердых соединений осложняет получение однофазного материала. Кроме того, процесс сплавления некоторых оксидов в тиглях трудно контролируем ввиду возможного загрязнения включениями из материала тигля [74, 99, 100].

1.4. Методы синтеза германатов циркония и гафния

В литературе присутствуют немногочисленные данные по синтезу порошков германатов циркония. В пионерской работе 60-х годов [69], посвященной изучению фазового состава в системе $\text{ZrO}_2\text{-GeO}_2$, впервые был предложен метод синтеза соединений данной системы путем взаимодействия соответствующих диоксидов при 1200°C в течение 100 часов. Тогда же, методом рентгенофазового анализа было обнаружено, что параметры элементарной ячейки полученных продуктов ZrGeO_4 и Zr_3GeO_8 меняются при отклонении состава исходных порошковых смесей от стехиометрического. Было предположено, что германаты циркония образуют твердые растворы замещения с широкой областью гомогенности.

Заслуживает внимания гидротермальный способ получения германата циркония ZrGeO_4 [101]. Согласно этому методу, смешанные растворы оксохлорида циркония и оксида германия переносили в сосуд из нержавеющей стали и запечатывали в тefлоновом контейнере. После герметизации контейнера, проводилось нагревание при 240°C в течение 10 часов с одновременным вращением контейнера с содержимым со скоростью 15 оборотов в минуту. Далее осадки промывали дистиллированной водой, центрифугировали и высушивали при 60°C . После чего порошок прокаливали при 900°C в течение 1 часа. Таким способом были получены хорошо ограненные кристаллы. Методами РФА и КР спектроскопии было показано, что состав кристаллов соответствует фазе ZrGeO_4 .

Методы получения пленок ZrGeO_4 в литературе освещены недостаточно. В работах [15, 19] сообщается о нанесении тонких покрытий на основе германатов циркония на плоские подложки, а также на волокна.

В литературе имеется лишь ограниченное число работ, посвященных синтезу германата гафния HfGeO_4 . Авторы работы [69] очень кратко описали получение германата гафния керамическим методом. В работах [72, 73] описано получение HfGeO_4 методом соосаждения. Для синтеза германата гафния методом соосаждения использовали октагидрат оксохлорида гафния $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и диоксид германия (*h*-модификация). В раствор HfOCl_2 при интенсивном перемешивании было добавлено эквимолярное количество GeO_2 . В процессе смешения по каплям добавлялся концентрированный раствор аммиака. При этом было отмечено интенсивное помутнение. Прикапывание продолжали до повышения pH конечного раствора равного 9. Полученный продукт фильтровали, промывали водой, высушивали и прокаливали. Кроме раствора аммиака в качестве осадителей можно использовать гидроксид тетраметиламмония, диметиламин, гидроксид натрия, гидроксид калия [73].

В работе [72] кратко описан способ соосаждения, в котором отдельно приготовленные растворы оксохлорида гафния и оксида германия смешивались с раствором аммиака. При этом выпадал осадок, который подвергался сушке и прокаливанию. Существенным недостатком способа является его малая производительность. Так, из-за относительно малой растворимости в воде гексагонального оксида германия (4,5 г/л при 20°C) выход высушенного геля составляет около 15 г/л.

Полученный продукт был изучен методами РФА и КР спектроскопии. Результаты РФА и КР (рис. 7) подтвердили образование германата гафния HfGeO_4 как основной фазы. По данным ДТА (рис. 7) температура кристаллизации продукта составляет 893°C.

Германат гафния HfGeO_4 также был синтезирован гидротермальным методом [28] при нагревании до 200-320°C и давлении от 20 до 120 бар в автоклаве из нержавеющей стали. Были получены хорошо ограненные кристаллы размером от 15 до 60 нм, собранные в агрегаты. Исследование конечного продукта показало, что его состав отклоняется от стехиометрии. Было предположено, что диоксид германия частично растворяется при осуществлении процесса в условиях высокого давления и температур, что нарушает стехиометрию конечного продукта. Как следствие, германат гафния нестехиометрического состава теряет способность излучать в УФ области при облучении рентгеновскими лучами.

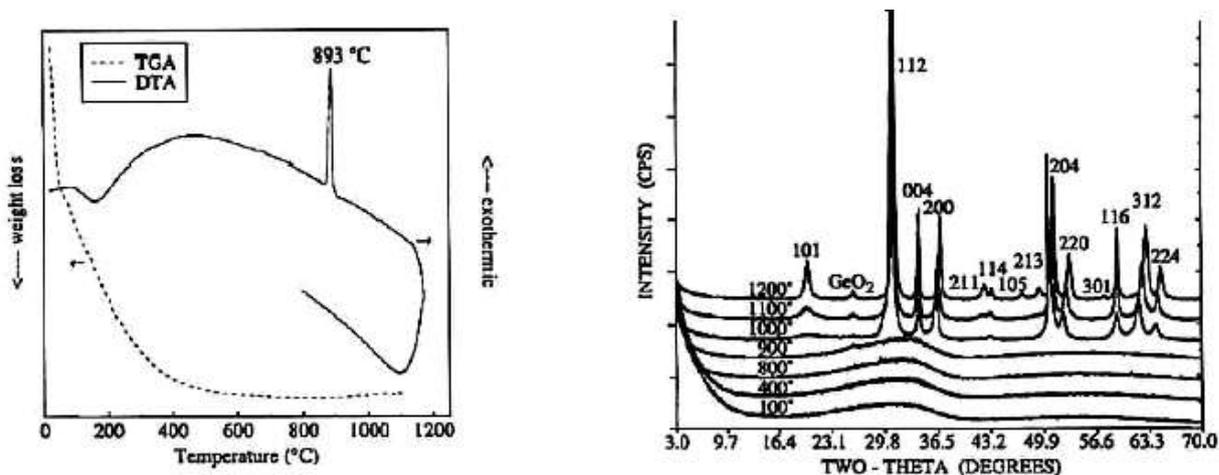


Рисунок 7. Результаты ДТА (слева) и РФА аморфных осадков HfGeO_4 (справа) по данным работы [72].

Таким образом, анализ литературных данных показал, что существуют несколько различных способов получения германатов металлов. Однако некоторые методы не позволяют должным образом контролировать фазовый состав и морфологию получаемого соединения. Как было показано, функциональные свойства германатов зависят во многом от стехиометрии конечных продуктов, поэтому важной задачей при изучении системы $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$ являлась разработка подходов, позволяющих получать однофазные продукты. Стоит отметить, что в литературе описывается синтез германата состава HfGeO_4 , при этом недостаточно представлено данных по получению германата состава Hf_3GeO_8 .

1.5. Сцинтилляция германатов металлов

Вещества, обладающие способностью излучать свет при поглощении ионизирующего излучения, называются сцинтилляторами (как правило, заключительным этапом в сцинтилляционном процессе является люминесценция, поэтому в дальнейшем эти термины будут использоваться эквивалентно).

Со сцинтилляционными материалами были связаны открытия рентгеновских лучей и других типов ионизирующего излучения. За последние десятилетия сцинтилляционные материалы находят все большее применение в различных сферах. Сцинтилляционные кристаллы активно используются в физике высоких энергий, медицине, радиометрии, геофизике (гамма-картаж).

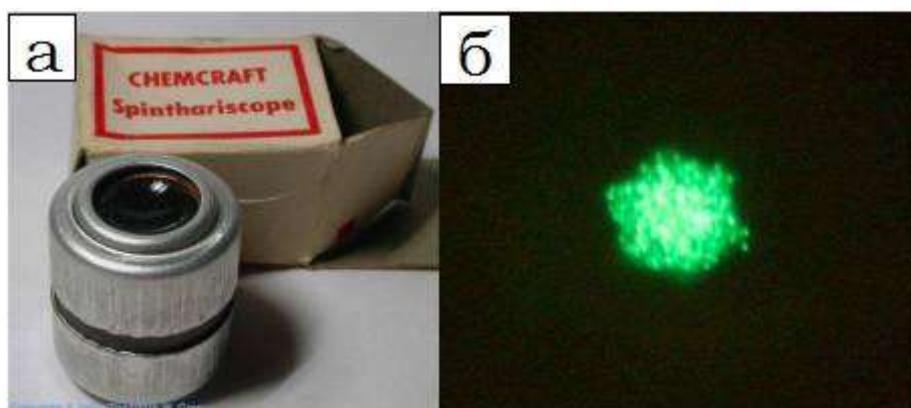


Рисунок 8. Спинтарископ (а) и изображение солей ²⁴¹Am в спинтарископе (б).

Сцинтилляционный метод, применявшийся в начале нашего столетия, визуальный счет вспышек от α -частиц в спинтарископе со сцинтилляционным экраном на основе ZnS (рис. 8), был одним из первых методов регистрации радиоактивного излучения, предложенный Вильямом Круксом [102]. Вместе с Эрнестом Резерфордом они изучали с помощью ZnS детектора рассеяние альфа-частиц. Однако первым сцинтиллятором был детектор на основе кристалла CaWO_4 , его использовал Рентген при открытии лучей, названных впоследствии его именем [103]. Замена глаза высокочувствительным фотоумножителем (ФЭУ) и применение более совершенных сцинтилляторов привело к тому, что сцинтилляционная методика регистрации радиоактивного излучения заняла одно из ведущих мест. Первый современный детектор на основе кристалла NaI-Tl, сопряженного с ФЭУ, был разработан в сороковые годы XX века.

Наибольшее развитие физика сцинтилляторов приобрела в 90-х г. XX века и в начале нашего столетия. Это было обусловлено несколькими факторами, а именно, развитием века цифровых технологий, появлением фотодетекторов с малыми размерами и лучшими характеристиками, увеличением спроса на сцинтилляционные детекторы в промышленности. В качестве фотоприемника используются не только ФЭУ, но и лавинные фотодиоды, что позволяет сделать сцинтилляционный детектор более компактным. Также существенное развитие получили представления о процессах, протекающих в сцинтилляционных кристаллах.

Несмотря на наличие внушительного списка кандидатов в перспективные сцинтилляторы, долгое время широко использовались только кристаллы йодида цезия с таллием и натрием CsI-Tl, CsI-Na и фторид кальция, активированный ионами европия, а

также некоторые вольфраматы в специфических приложениях, где регистрировались большие энергии частиц.

Оксидные материалы, уступая по ряду сцинтилляционных параметров традиционным щелочно-галогидным кристаллическим системам, превосходят их по быстрдействию, радиационной, термической и химической стойкости, способны действовать в экстремальных условиях. Среди них ортогерманат висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ со структурой эвтилина занимает одно из первых мест как сцинтиллятор с высокой плотностью и высоким эффективным атомным номером, что позволяет уменьшать габариты детектора [79]. Кристаллы этого соединения обладают яркой люминесценцией в видимой области спектра при возбуждении УФ-светом (фотолюминесценция) или ионизирующим излучением (радиолюминесценция). Ортогерманат висмута используют и в качестве матрицы для редкоземельных активаторов. Наиболее подробно исследован $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ с примесью неодима. Такие кристаллы пригодны для использования в лазерных усилителях с высокой мощностью.

Известно, что соединения со структурой типа шеелита ABO_4 могут служить в качестве люминофоров для рентгенографии [104]. Среди ABO_4 соединений германаты циркония и гафния выделяют как соединения, обладающие высокой плотностью и способные поглощать рентгеновское излучение, переизлучая поглощенную энергию в видимой и ультрафиолетовой области с высокой конверсией [71, 105]. При легировании таких соединений примесями атомов, таких как Ti^{4+} , наблюдается смещение максимума переизлучения в сторону видимой области, что подтверждено работами и патентами [26-28, 106, 107]. Ввиду высокой радиационной и термической устойчивости (намного выше, чем у классических сцинтилляторов) данные соединения имеют большое значение в медицинской области (радиографии). Тем не менее, люминесцентные свойства германатов остаются малоизученными, в частности, не установлена взаимосвязь между составом, способом синтеза германатов циркония или гафния и спектрами люминесценции.

1.6. Германаты циркония и гафния как кандидаты для интерфейсных материалов для керамических композитов, армированных волокнами

Известно, что включение армирующих волокон в хрупкую керамическую матрицу придает SiC_f/SiC керамоматричному композиту вязкость разрушения через

действие следующих механизмов – отслоение волокон от матрицы, вытягивание волокон из матрицы, изменение направления распространения матричных трещин [108]. Процессы на границе волокно-матрица можно контролировать путем нанесения на волокна слоя подходящего материала перед процессом изготовления матрицы [109-111]. Чтобы проявить наибольшую эффективность интерфазные материалы для высокотемпературных керамоматричных композитов должны обладать окислительной устойчивостью, иметь анизотропную слоистую структуру, причем слои должны располагаться параллельно поверхности волокна и быть слабо связанными друг с другом, при этом прилегающий к волокну слой должен обладать хорошей адгезией к волокну [109-114]. Были разработаны несколько многослойных интерфаз, таких как $(\text{PyC-SiC})_n$, $(\text{BN-SiC})_n$ и $(\text{ZrO}_2)_n$ [111-116]. Альтернативными устойчивыми к окислению интерфазными материалами являются монацит (LaPO_4), шеелит (CaWO_4), редкоземельные танталаты и редкоземельные силикаты. Эти соединения имеют слоистую кристаллическую структуру, что в принципе позволяет надеяться на то, что они могут деформироваться под действием приложенных напряжений [117-119]. Тщательные исследования LaPO_4 интерфазы показали, что она может деформироваться под действием механических напряжений через механизм двойникования и движение дислокаций [120].

Германат циркония ZrGeO_4 и германат гафния HfGeO_4 могут также рассматриваться как перспективные интерфазные материалы для SiC_f/SiC композитов. Действительно, эти соединения обладают высокой стойкостью к окислению и, кроме того, демонстрируют высокую термическую стабильность [17, 120]. Другим привлекательным свойством вышеупомянутых германатов является их слоистая кристаллическая структура, подобная структуре минерала шеелита CaWO_4 (Рисунок 1). Как было определено Байером [122], коэффициент теплового расширения (КТР) вдоль оси c приблизительно в два раза выше, чем в направлении оси a для обоих шеелитоподобных германатов в диапазоне температур 20-520°C. Сильная анизотропия КТР сохраняется вплоть до 1020°C [122]. Дополнительным индикатором слоистости кристаллической структуры является ее сжимаемость. Как было показано Sharma et al. [123], германаты циркония и гафния плохо сжимаемы, но сжатие обладает анизотропией, причем кристаллическая решетка сжимается вдоль оси c почти в 1,5 и 1,3 раза больше, чем вдоль оси a для ZrGeO_4 и HfGeO_4 , соответственно.

Помимо подходящей кристаллической структуры и окислительной устойчивости, цирконий- и гафнийсодержащие соединения имеют большое сечение поглощения нейтронов, что делает их весьма перспективными для ядерных применений [24], поэтому можно предположить, что используемые в качестве интерфейсов для SiC_f/SiC композитов германаты циркония и гафния будут более устойчивы к нейтронному излучению, чем многослойные $(\text{C}/\text{SiC})_n$ интерфейсы, которые были разработаны для этих целей [30].

Несмотря на привлекательную комбинацию свойств, цирконий и германаты гафния как интерфейсные материалы практически не изучены в настоящее время. Единственным упоминанием об использовании германатов в качестве интерфейсных материалов для керамоматричных композитов является патент США [18].

Таким образом, подводя итог анализа литературных данных, можно отметить следующее. До настоящего времени набор литературных данных о свойствах германатов гафния был ограничен и содержался лишь в нескольких работах, посвященных методам синтеза и определению структуры полученных соединений. При этом остаются недостаточно изученными фазовые равновесия в системе $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$, термические и другие функциональные свойства, как в массивном состоянии, так и в виде тонких покрытий. Для полного раскрытия практического потенциала этих соединений необходимы фундаментальные знания о закономерностях их получения, в том числе, в виде тонких покрытий, знания о взаимосвязи состава и функциональных свойств.

Востребованность германатов гафния в различных областях материаловедения и получение достаточных и надежных данных о физико-химических свойствах данной системы составляют прикладной и фундаментальный аспект актуальности данной работы.

Целью настоящей работы стало - разработка способов синтеза и комплексное физико-химическое исследование свойств германатов гафния в объемном состоянии и в виде тонких пленок.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Реактивы и материалы

В качестве исходных реагентов для приготовления порошковых смесей и пленкообразующих золь были использованы:

- диоксид гафния моноклинный HfO_2 , чда, ТУ 48-4-201-72;
- октагидрат оксохлорида гафния $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, х.ч.;
- диоксид германия гексагональный GeO_2 , электронной чистоты (ОАО «Германий», Россия);
- вода дистиллированная;
- полиэтиленгликоль, $M_w = 20000$ а.е.м.;
- аммиак водный концентрированный, осч, ГОСТ 24147-80;

Для формирования карбидокремниевой матрицы модельных SiC/SiC_f миникомпозитов был использован кремнийорганический полимер полидиметилсилэтин $(-\text{C}(\text{H}_3)_2\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-)_n$, ИрИХ СО РАН.

В качестве подложки для нанесений тонких пленок было выбрано карбидокремниевое волокно Nicalon™ (Nippon Carbon Co., Япония). Согласно литературным данным, волокно состоит из кристаллитов β -SiC и пироуглерода размером 5-7 нм, связанных между собой аморфной фазой, содержащей углерод, кислород и кремний (рис. 9) [124]. Как было установлено [124], на поверхности волокна присутствует тонкий слой диоксида кремния. Основные характеристики волокна приведены в таблице 1.

Для качественного сравнения морфологии нанесенных покрытий была также выбрана подложка на основе диоксида кремния, которая представляла собой тонкие пластины оптического кварца размером 1×1 см [125].

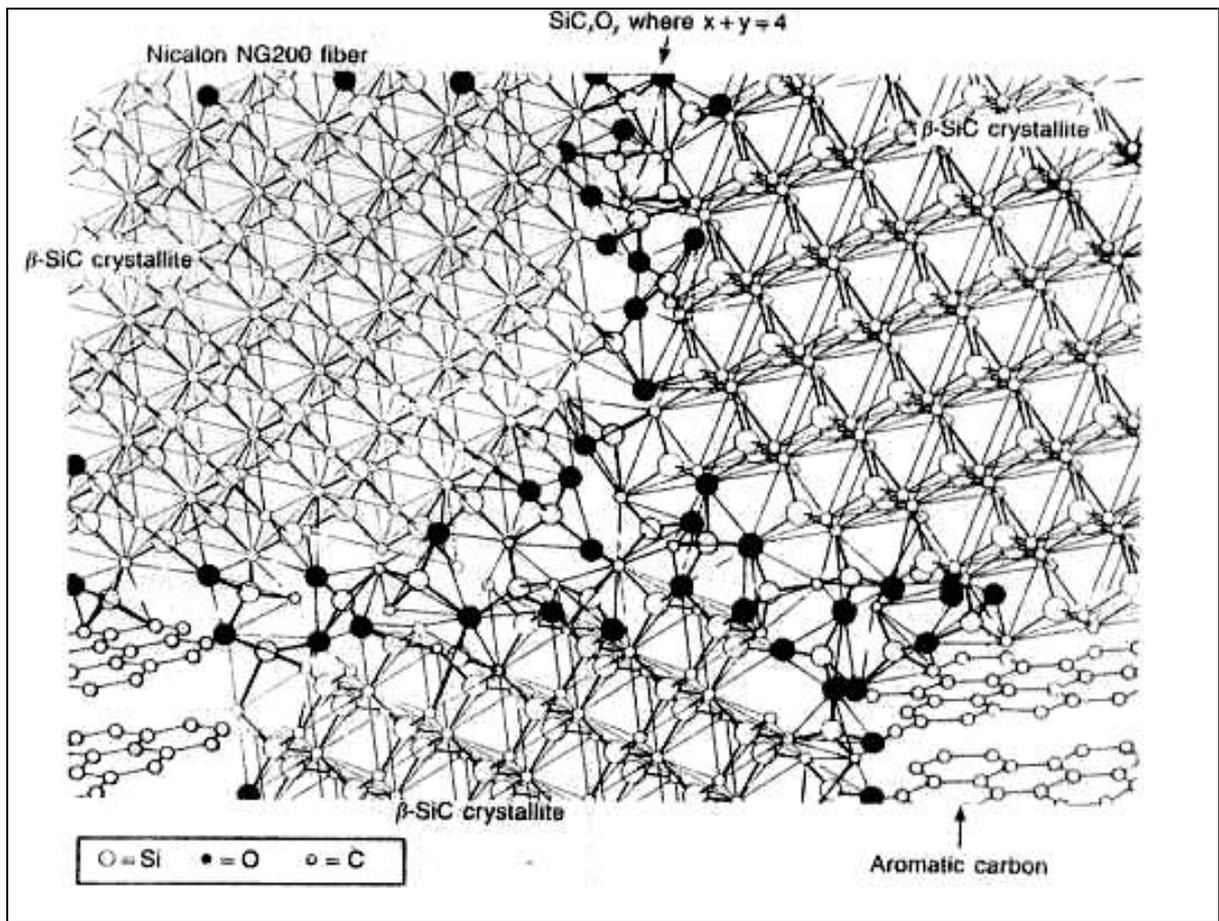


Рисунок 9. Схема, описывающая микроструктуру SiC волокна марки NicalonTM.

Таблица 1. Основные характеристики волокна NicalonTM [124].

Фазовый состав, % мол.	Плотность, г/см ³	Диаметр, мкм	Модуль Юнга, ГПа	Прочность, ГПа	Метод получения
β-SiC – 43 SiC _{1-x} O _{2x} – 32 C – 21 SiO ₂ – 3,4	2,55	14-16	220	2,7	пиролиз полимера

2.2. Получение порошков германатов гафния и тонких пленок на его основе

2.2.1. Синтез порошков германатов гафния из оксидов

Синтез германатов гафния с помощью метода прямого взаимодействия оксидов проводился путем приготовления смесей моноклинного диоксида гафния HfO_2 и гексагонального диоксида германия GeO_2 с шагом содержания GeO_2 5 % мол. (от 0 до 75% мол). Смеси тщательно перемешивали в агатовой ступке, затем помещали в корундовые тигли и нагревали в муфельной печи на воздухе до температур 1000-1300°C со скоростью 5°C/мин, после чего выдерживали при заданной температуре в течение 6 ч и охлаждали до комнатной температуры в печи. Согласно описанным в литературе методикам, для увеличения выхода германатов, полученные образцы снова перетирали в ступке и процедуру термообработки повторяли. Максимальное время выдержки в печи составляло около 40 часов.

2.2.2. Синтез германатов гафния из мехактивированных оксидов

Процесс предварительной механической активации исходных оксидов был проведен при комнатной температуре с помощью мельницы планетарного типа РМ 100СМ (Retsch, Германия).

Как известно, твердость некоторых оксидных керамик соизмерима или намного выше, чем твердость материала мелющих тел, в роли которого часто используют сталь. Поэтому, во избежание натирания, приводящего к загрязнению образцов материалом мелющих тел, была выбрана установка, в которой размольная гарнитура (шары и внутренняя стенка барабана) была изготовлена из стабилизированного тетрагонального диоксида циркония $t\text{-ZrO}_2$ (рис.10.).

Для полного исключения загрязнения исследуемых образцов материалом шаров и барабана, а также потерь реактива, дополнительно применяли процедуру футеровки, заключающуюся в предварительной механической обработке в мельнице в течение 1-2 минут порции исходного оксида. Время обработки смесей порошков варьировали от 5 до 60 мин. Полные параметры проведения экспериментов приведены ниже:

- объем барабана – 50 см³;
- количество шаров, шт. – 10
- диаметр шаров, мм - 10

- масса шаров (суммарная), г – 32
- масса образца (средняя), г – 6,4
- число оборотов в минуту (rpm) – 600
- центробежное ускорение – 32g
- время обработки, мин. – 5, 10, 30, 60



Рисунок 10. Планетарная мельница Retsch PM 100 и размольная гарнитура (барaban, шары) из стабилизированного $t\text{-ZrO}_2$.

Активированные образцы подвергали дальнейшей аналогичной процедуре термообработки в муфельной печи (описанной в п. 2.2.1). Термообработку проводили также в высокотемпературной камере НТК-1200N (Anton Paar, Австрия), встроенной в дифрактометр D8 Advance (Bruker, Германия). Температура в этом случае варьировались от 900 до 1200°C (максимально допустимая данным типом оборудования) с шагом 100°C. Скорость нагрева образцов составляла 1800°C/час с выдержкой 5 мин для каждой заданной точки и 10 мин для записи рентгенограмм.

2.2.3. Синтез германатов гафния методом соосаждения

Для получения германатов методом соосаждения из раствора в качестве источника гафния использовали октагидрат оксохлорида гафния ($\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Предварительно готовили его водный раствор (концентрации 0,1 моль/л), а также водно-аммиачный раствор диоксида германия GeO_2 . Для этого навеску GeO_2 помещали в

мерную колбу и заполняли на 2/3 водой. Затем, при постоянном перемешивании, приливали по каплям концентрированный раствор аммиака до полного растворения оксида германия, после чего доводили водой до полного объема.

Исходные HfOCl_2 и GeO_2 брались в мольном соотношении 1:1 и 3:1 с целью получения германатов гафния состава HfGeO_4 и Hf_3GeO_8 , соответственно. Оба раствора сливали в один стакан, в результате чего происходило обильное выпадение белого осадка. К полученной смеси при тщательном перемешивании добавляли порцию концентрированного аммиака для полного осаждения. Затем осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера через бумажный обеззоленный фильтр («красная лента»), дополнительно промывая небольшой порцией раствора концентрированного аммиака для удаления анионов хлора.

Отфильтрованный гель помещали в сушильный шкаф и выдерживали при температуре 100-120°C до прекращения изменения его массы (до состояния ксерогеля). Как правило, этот процесс занимал около 24 часов. Полученные ксерогели растирали в ступке и подвергали термообработке в муфельной печи при температуре 1000°C в течение 2 часов. По аналогии с процедурой, описанной в п.2.2.2, была проведена отдельная серия экспериментов по термообработке образцов в камере дифрактометра в диапазоне температур 800-1200°C.

Для наилучшего смешения с оксидом германия в водной среде для каждого синтеза было целесообразно приготовление свежих растворов оксохлорида гафния, так как известно, что в течение некоторого времени процессы, протекающие в растворах оксохлорида циркония и гафния, приводят к изменениям их свойств [126-128].

2.2.4. Получение пленкообразующих растворов и покрытий

Начальные этапы приготовления водных пленкообразующих зольей идентичны операциям по синтезу германатов гафния методом соосаждения, которые описаны в п. 2.2.3. Полученный отфильтрованный и промытый осадок сразу был помещен в мерный стакан с рассчитанным количеством дистиллированной воды для получения зольей с концентрацией от 0,04 до 0,1 моль/л. Полученные смеси подвергали высокоинтенсивной ультразвуковой обработке в течение 7-10 минут с помощью ультразвукового аппарата УЗТА-1/22-ОПг «Алена». При обработке происходил интенсивный разогрев растворов, поэтому сосуд со смесью принудительно охлаждали в ледяной бане. Полученные золи

представляли собой опалесцирующие белые жидкости. При этом они не расслаивались и не давали осадка, по крайней мере, в течение нескольких месяцев. Отработанные после нанесения покрытий золи так же могут быть использованы для получения порошков германатов гафния, методика получения которых описана в разделе 2.2.3.

Перед нанесением покрытия волокно, как рекомендовано производителем (Nippon Carbon Co.), следует обработать для удаления аппрета. Для этого жгут из волокон был помещен в смесь ацетон-этанол (1:1) на 24 часа, после чего был высушен при комнатной температуре и прогреет при 450°C на воздухе в течение 1 часа.

Схема получения покрытий на SiC волокне представлена на рис. 11. Для нанесения покрытия отрезок жгута очищенного волокна погружался в золь на несколько минут. Затем жгуты подвергались сушке на воздухе в течение часа, после чего помещались в кварцевую трубку и устанавливались в кварцевую печь. С помощью масляного вакуумного насоса в системе поддерживался вакуум в течение всего процесса термообработки. Жгуты волокон нагревали со скоростью 5°C/мин до температур 900 или 1000°C (температура обработки волокна, рекомендованная производителем, не должна превышать указанные температуры) и выдерживали в течение 1 часа при этой температуре. Для нанесения многослойных покрытий цикл повторялся несколько раз в зависимости от количества наносимых слоев.



Рисунок 11. Схема нанесения покрытий из золь германатов гафния на SiC волокно.

2.2.5. Получение модельных SiC/SiC_f миникомпозитов

Матрица из карбида кремния (SiC) была сформирована с помощью PIP (Polymer Impregnation Pyrolysis) метода. Пиролиз полидиметилсилэтана $(-(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-)_n$

осуществляли в вакууме при температуре 920°C [129, 130]. Для этого отрезки жгутов исходных и модифицированных волокон сначала погружали в расплав полимера. Отвержденные на воздухе образцы помещали в кварцевую печь и проводили пиролиз полимера в вакууме при 920°C в течение 1 часа. Процедура была снова повторена для заполнения трещин и пор, образующихся вследствие усадки полимера при пиролизе. Механизм пиролиза кремнийорганического полимера и схема получения модельных SiC/SiC_f композитов приведены на рисунке 12.

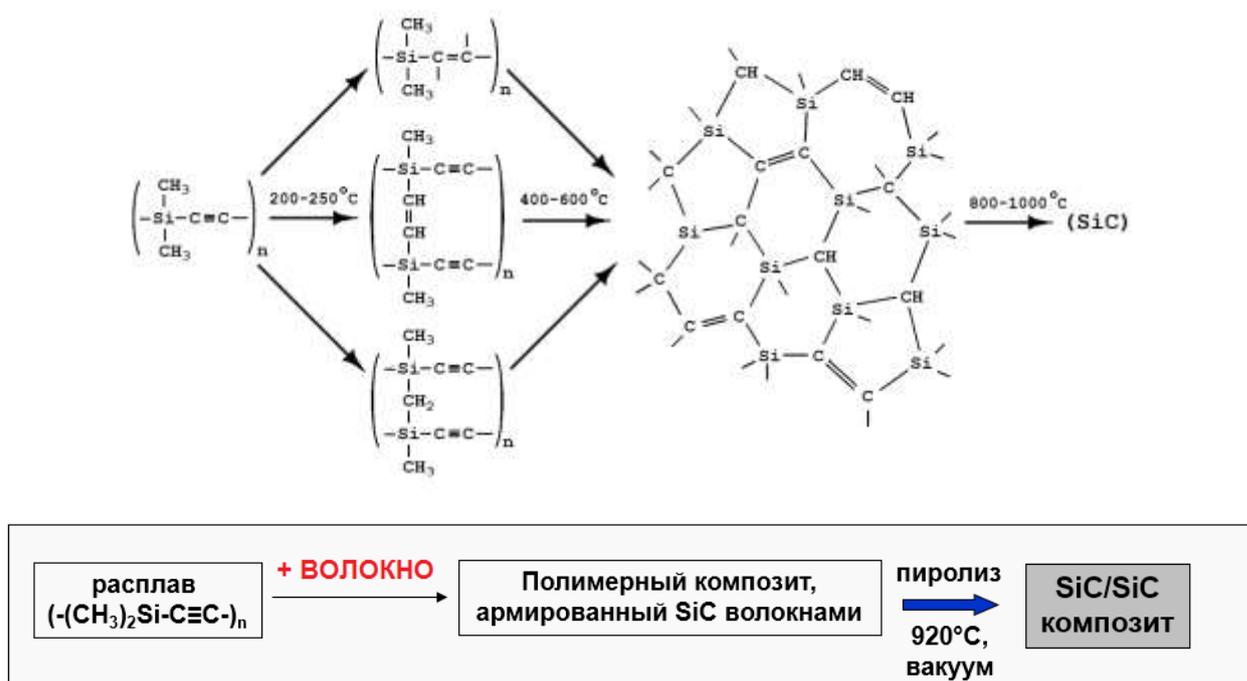


Рисунок 12. Механизм пиролиза полидиметилсилэтана [129,130] и схема получения однонаправленных SiC/SiC_f миникомпозитов.

2.3. Методы исследований

2.3.1. Методы исследования порошков

Фазовый состав полученных образцов исследовали с помощью рентгенофазового анализа. Запись рентгенограмм проводили при комнатной температуре на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с излучением CuKα в диапазоне углов $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$ и с шагом $0,02^\circ$. Процесс изменения фазового состава продуктов термообработки мехактивированных порошков и ксерогелей диоксидов гафния и

германия был изучен с помощью метода *in situ* РФА. Для этого указанный дифрактометр был оборудован высокотемпературной камерой НТК-1200N (Anton Paar, Австрия). Образцы нагревались на воздухе до температур 900-1200°C и выдерживались при заданных температурах в течение 5 минут, после чего проводилась запись рентгенограмм. Качественный анализ рентгенограмм проводили с использованием программы Search-Match (Oxford Cryosystems) и базы данных порошковых рентгенограмм ICDD PDF-4 (2008 г.). Уточнение параметров элементарной ячейки синтезированных соединений, а также количественный анализ методом Ритвельда проводили при помощи программного комплекса Topas 4.2 (Bruker, Германия) с использованием кристаллографической базы данных ICSD (1997 г.).

Спектры комбинационного рассеяния исходных и синтезированных порошков записывали на КР-спектрометре RFS 100/S (Bruker, Германия), оснащенным лазером Nd:YAG с длиной волны 1064 нм и мощностью излучения 100 мВт в интервале 100 - 4000 см⁻¹.

Морфология и микроструктура исходных оксидов и продуктов их взаимодействия были исследованы с помощью сканирующих электронных микроскопов ТМ-1000 (Hitachi Ltd., Япония) и LEO 1430VP (LEO Electron Microscopy Ltd, Великобритания), а также с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) высокого разрешения JEM-2200FS (JEOL, Япония) с разрешением 0,19 нм и ускоряющим напряжением 200 кВ. Элементный микрозондовый анализ был проведен с помощью приставки INCA Energy 200 (Oxford Instruments Ltd, Великобритания) в интервале энергий от 0 до 20 кэВ.

Термическая устойчивость германатов гафния была исследована с помощью оригинального метода, так называемого, фотоэмиссионного термического анализа (ФЭТА), разработанного Васильевой и др. (ИНХ СО РАН) [131]. Он основывается на измерении интенсивности теплового излучения, испускаемого быстро нагретым образцом в видимой и инфракрасной области в зависимости от его температуры [131,132]. Установка термического анализа приведена на рисунке 13. Нагрев образцов германатов гафния проводили со скоростью 3000°C/мин до температуры 2300°C в атмосфере гелия. С помощью чувствительного фотодиода в процессе нагрева проводилось измерение мощности термического излучения образца в видимой и ИК-области в зависимости от его температуры. Исследование термического поведения

проводятся в квазиравновесных условиях благодаря высоким скоростям нагрева, особой форме тигля и высокому давлению инертного газа (7-8 бар), препятствующих неравновесному удалению газообразных продуктов.

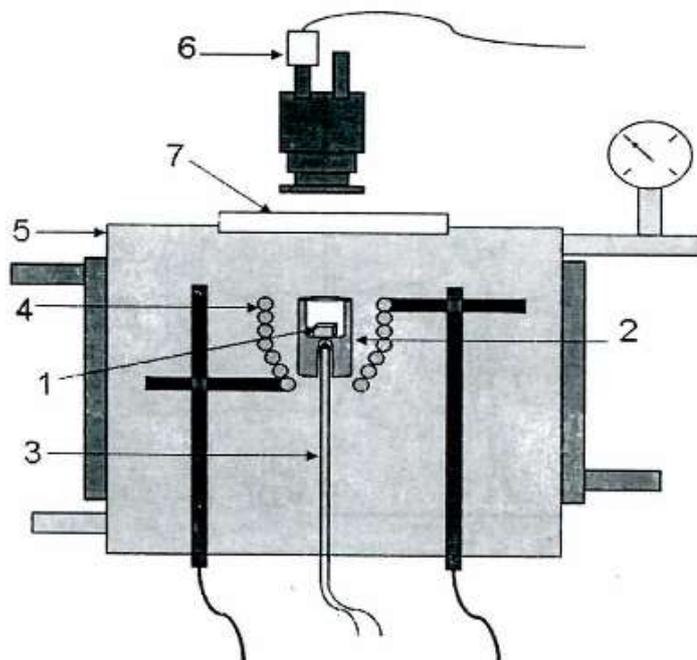


Рисунок 13. Схематическое устройство аппарата для фотоэмиссионного термического анализа: 1- образец, 2 – молибденовый тигель, 3 – термопара (W/W-Re), 4 –вольфрамовый нагреватель, 5 – камера, 6 – инфракрасный фотодиод, 7 – кварцевое «окно» [132]

2.3.2. Методы исследования золь и покрытий, полученных из них

Устойчивость полученных водных золь германатов гафния, используемых для нанесения покрытий, от времени выдержки, контролировалась с помощью фотоэлектрического колориметра-нефелометра ФЭК-60П (Россия) с применением пары светофильтров для измерения в видимой области спектра (670 нм). Для этого были использованы две кварцевые кюветы, в одной из которых находился калибровочный раствор (вода), а в другой – золь. Устойчивость определялась по характеру светопропускания кюветы с золью по сравнению с дистиллированной водой. Измерения проводились в течение двух недель.

Морфология и микроструктура волокон с покрытиями были исследованы с помощью сканирующих электронных микроскопов ТМ-1000 (Hitachi, Япония) и LEO

1430VP (LEO Electron Microscopy Ltd, Великобритания) и TESCAN. Этими методами были исследованы также ксерогели, полученные из соответствующих золь. Элементный анализ был проведен с помощью ЭДС спектрометров OXFORD INCA Energy 200 (Oxford Instruments Ltd, Великобритания) в интервале энергий от 0 до 20 кэВ на участках поверхности волокна площадью 1 мкм² и Swifted-TM (Hitachi Ltd, Japan).

2.3.3. Исследование разрывной прочности волокон

Измерение разрывной прочности волокон (как исходных, так и модифицированных) проводили при комнатной температуре на механическом комплексе Instron 5944 (США) (рис. 14 а).

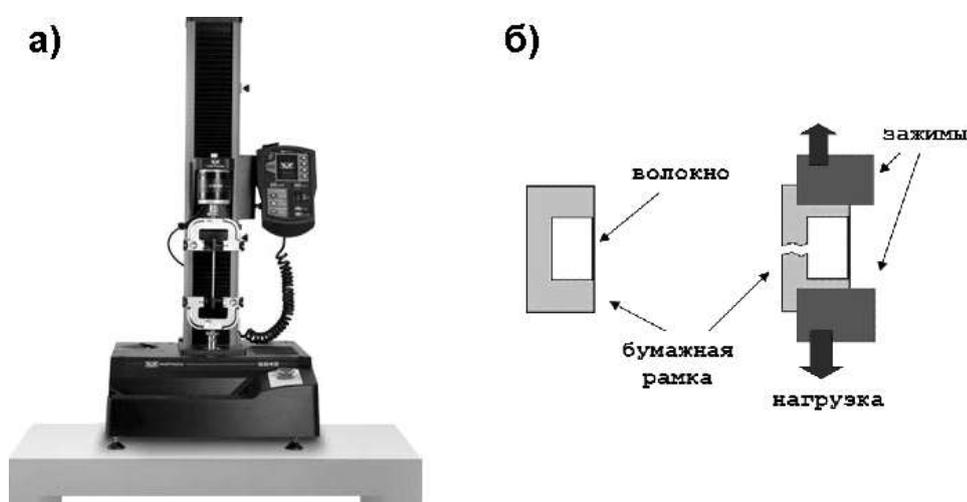


Рисунок 14. Испытательная машина Instron (а), схема закрепления рамок с волокном в зажимах (б).

Для этого 100 отдельных волокон каждого типа были вклеены в пронумерованные бумажные рамки так, что испытываемая длина каждого волокна составляла 10 мм (рис. 14 б). Диаметр каждого волокна был измерен на середине длины образца с помощью метода лазерной интерферометрии. Полученные индивидуальные значения диаметров были отнесены к соответствующим пронумерованным рамкам.

Зафиксированное в зажимах испытательной машины волокно (рис. 14 б) подвергалось механической нагрузке путем увеличения расстояния между зажимами со скоростью 1 мм/мин. С помощью тензометрического датчика были определены значения предразрывной нагрузки и рассчитаны значения разрывной прочности для

каждого образца. Массив экспериментальных значений (не менее 100 значений для каждого типа образца) был обработан при помощи одномодального двухпараметрического статистического распределения Вейбулла. Этот критерий используется при обработке данных, связанных с рисковыми величинами, и позволяет рассчитывать характеристическое значение величины, при котором 63,2% экспериментальных значений уже достигнуто. Значения характеристической прочности волокна были рассчитаны в соответствии с нижеприведенной последовательностью операций:

а) экспериментальные значения прочности σ_i располагаются в порядке возрастания величины;

б) для каждого значения рассчитывается вероятность разрушения P_i по уравнению:

$$P_i = \frac{N + 1 - i}{N + 1}, \quad (6)$$

где N – количество значений в выборке, i – порядковый номер текущего значения;

в) рассчитываются значения абсциссы X_i и ординаты Y_i для каждой точки выборки по уравнениям:

$$X_i = \ln \sigma_i, \quad Y_i = \ln \ln \frac{1}{P_i} \quad (7)$$

после чего полученные точки наносятся на график;

г) с помощью метода наименьших квадратов находится прямая вида $y = ax + b$, наилучшим образом описывающая полученный график;

д) модуль Вейбулла численно равен наклону прямой a .

е) характеристическая прочность θ рассчитывается в соответствии с уравнением:

$$\theta = e^{-\frac{b}{a}} \quad (8)$$

2.3.4. Методы исследования модельных SiC/SiC_f композитов

Прочность связи на границе «волокна-матрица» была количественно оценена методом, предложенным ранее в работах [133, 134]. К волокну в композите была

приложена продольная нагрузка с помощью микроиндентора. С помощью данной аппаратуры было измерено критическое напряжение, при котором происходит отделение волокна от матрицы и его сдвиг.

Для измерения напряжения сдвига образцы миникомпозитов были предварительно разрезаны перпендикулярно направлению волокон и зафиксированы эпоксидным связующим с помощью гидравлического пресса для горячей запрессовки образцов (ATM Oral 450) таким образом, чтобы срезы находились перпендикулярно поверхности эпоксидных «таблеток» (стадия А, рис. 15). Поверхности срезов были отшлифованы и отполированы (стадия В, рис. 15) на станции подготовки образцов Tegamin-20 (STRUERS, Германия) монокристаллической алмазной суспензией (SYNERCON, Германия).

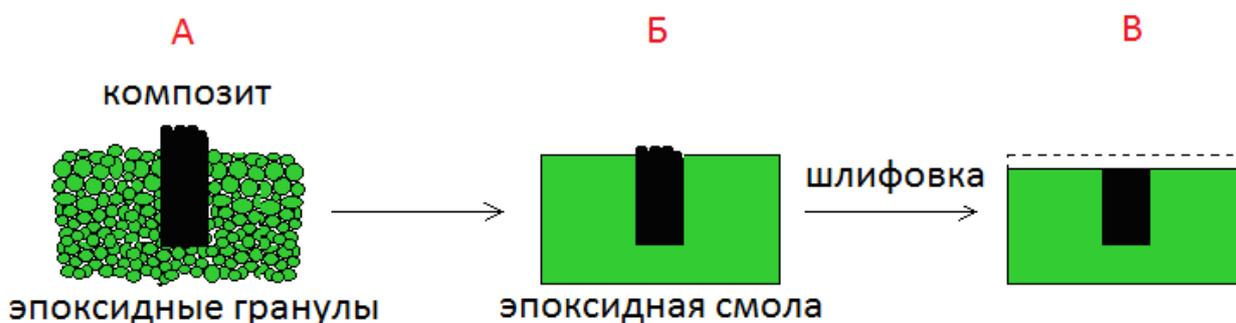


Рисунок 15. Схема подготовки образцов SiC/SiC_f -миникомпозитов к микроиндентированию.

Нагрузка была приложена к волокну с помощью вдавливания в центр торца волокна (рис. 16 а) алмазной пирамидки микроиндентора Виккерса DuraScan 50 (EMCO-TEST, Австрия), сопряженного с оптическим микроскопом.

Подробно методика измерения и уравнения по определению напряжения сдвига описаны Marshall [133, 134]. Перед испытаниями экспериментально устанавливалась оптимальная нагрузка, при которой индентор сдвигает волокно и оставляет отпечаток, как на волокне, так и на матрице, окружающей волокно (рис. 16 б). Затем проводится измерение размеров отпечатков на матрице и волокне (рис. 17).

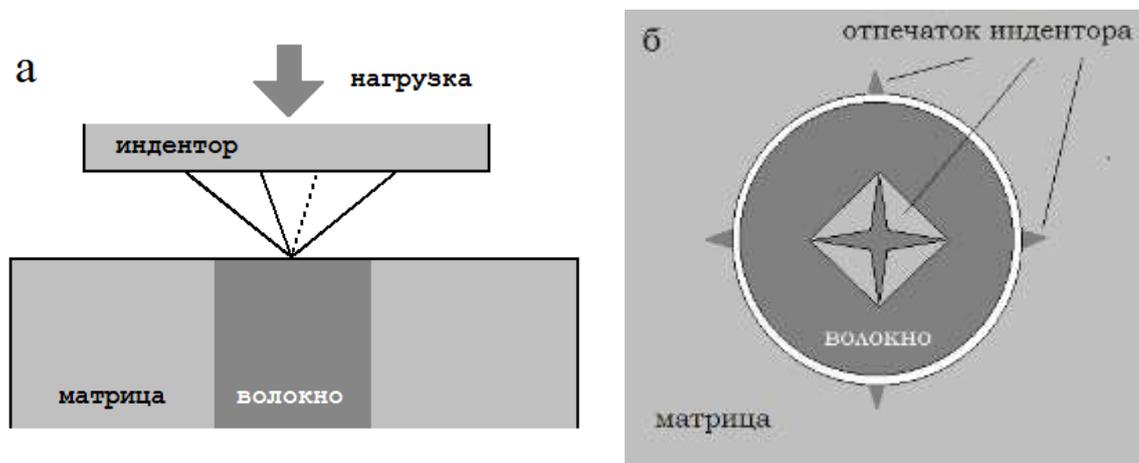


Рисунок 16. Схема микроиндентирования волокон в композите (а) и поверхность после индентирования (б).

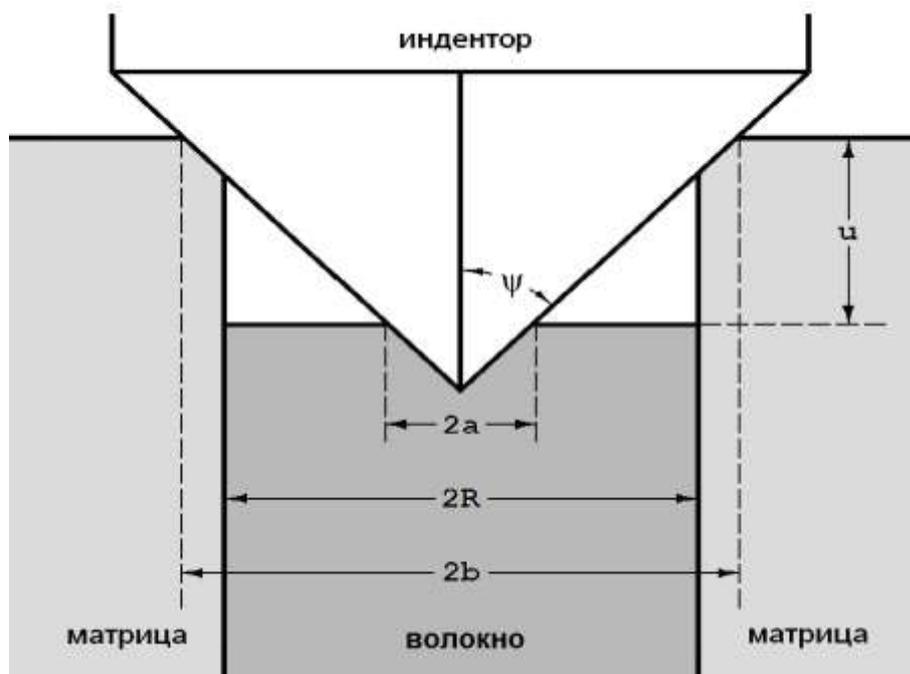


Рисунок 17. Измерение отпечатков на поверхности композита после индентирования.

Максимальное расстояние, на которое происходит сдвиг волокна, может быть рассчитано по уравнению:

$$u = (b - a) \cdot \operatorname{ctg} \psi, \quad (9)$$

где ψ – половина угла между противоположными ребрами пирамиды индентора. Для алмазной пирамиды Виккерса этот параметр составляет 74° . Максимальная сила, приложенная к волокну, может быть рассчитана по уравнению:

$$F = \frac{a^2 H_V}{1,854} \quad (10)$$

где H_V – микротвердость волокна по Виккерсу. Среднее значение микротвердости волокна составило $2,6 \cdot 10^{10}$ Н/м².

Напряжение сдвига волокна в композите рассчитывалось по уравнению:

$$\tau = \frac{F^2}{4\pi^2 u R^3 E_f}, \quad (11)$$

где R – радиус волокна, E_f – модуль Юнга волокна. Для карбидокремниевого волокна Nicalon™ модуль Юнга составляет 220 ГПа. Для каждого образца мини-композитов проведено не менее 10 измерений напряжения сдвига волокон и рассчитаны средние значения.

2.3.5. Исследования люминесцентных свойств

Спектры рентгенолюминесценции порошков получены с помощью специально созданной установки на основе малогабаритного многоканального спектрометра «Колибри-2», разработанного в Институте автоматики и электрометрии СО РАН. Для этого образцы засыпали в плоские кюветы, слегка утрамбовывали и располагали на рабочий стол дифрактометра D8 Advance. Источником рентгеновского излучения служил медный катод дифрактометра D8 Advance (CuK α – излучение, параметры 40 кВ/40 мА). В общих чертах способ получения спектров соответствует методике [135].

Корректированные спектры фотолюминесценции записывались на спектрометре Fluorog 3 (Horiba Jobin Yvon), оборудованным охлаждаемым модулем регистрации фотонов PC177CE-010 с ФЭУ P2658. Образцы облучались монохромным ультрафиолетовым источником с длиной волны 240 нм.

ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕРМАНАТОВ ГАФНИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

3.1. Прямое взаимодействие оксидов

3.1.1. Исследование фазообразования в системе $\text{HfO}_2 - \text{GeO}_2$ методами РФА и КР спектроскопии

Как упоминалось ранее, с точки зрения экспериментального осуществления, метод прямого взаимодействия оксидов при высоких температурах является наиболее простым методом получения керамических материалов, и германатов гафния в их числе. Среди недостатков можно отметить высокие температуры синтеза, длительность процесса, необходимость чередования стадий нагрева и тщательного перемешивания. Использование таких приемов связано с необходимостью облегчить диффузионные процессы в твердом теле [74]. Предварительно проведенные нами эксперименты показали, что продукты прямого взаимодействия оксидов гафния и германия не обнаруживаются методами РФА и спектроскопией КР, если проводить процесс при температурах ниже 1100°C даже при длительных временных интервалах. Подобные результаты наблюдались в работах по исследованию системы $\text{ZrO}_2\text{-GeO}_2$ [15, 16], где на основе данных ДТА было показано, что при температурах ниже 1100°C взаимодействие диоксидов не происходит или же происходит крайне медленно. С другой стороны, из справочных данных [136] известно, что при температурах выше 1200°C наблюдается частичная диссоциация диоксида GeO_2 с образованием GeO и O_2 , а при температурах, превышающих 1300°C , она протекает с заметной скоростью, что в итоге приводит к нарушению исходного состава смесей диоксидов. Исходя из этого, температурный интервал в процессе синтеза германатов гафния в настоящей работе был ограничен диапазоном $1100\text{-}1300^\circ\text{C}$.

Так, после термообработки смеси оксидов (1:1) при 1200°C на воздухе в течение 6 часов, выход германата HfGeO_4 составил примерно 45% (мол.) (рис. 18). Для увеличения выхода продукта и сокращения временного интервала последующие эксперименты были проведены при температуре 1300°C (п.2.2.1).

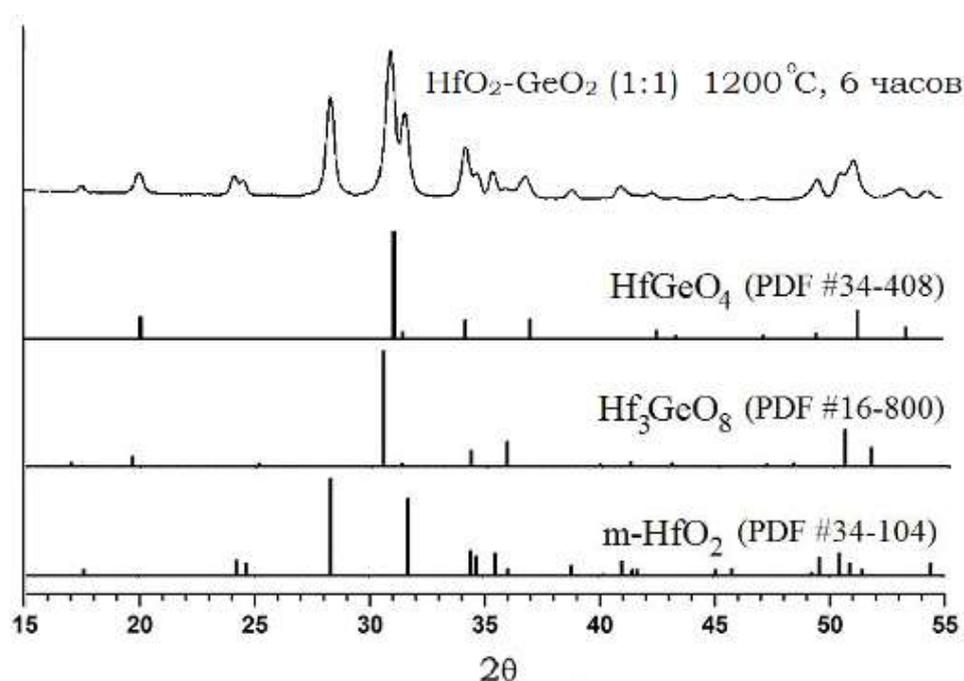


Рисунок 18. Рентгенограмма продуктов термообработки смесей $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$ (1:1) при температуре 1200°C на воздухе в течение 6 часов.

Для установления закономерностей фазообразования в системе $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$ содержание диоксида германия менялось в интервале 5 - 75% (мол.) с шагом 5%. Рентгенограммы продуктов взаимодействия оксидов, записанные при комнатной температуре, приведены на рисунке 19.

На рентгенограмме исходного оксида гафния (0% мол. содержания GeO_2) обнаруживаются максимумы интенсивности при значениях углов $2\theta = 17,55^\circ; 24,22^\circ; 24,65^\circ; 28,38^\circ; 31,69^\circ; 34,33^\circ; 34,70^\circ; 35,52^\circ; 38,82^\circ; 41,03^\circ; 49,58^\circ; 50,50^\circ; 60,32^\circ; 66,18^\circ$. Соотнесение с данными кристаллографических баз показало, что они относятся к рефлексам моноклинного диоксида гафния HfO_2 (ICDD PDF 34-104). При увеличении в исходной смеси содержания гексагонального GeO_2 до 5% (мол.) в рентгенограмме продукта появляется сначала слабый асимметричный пик при значении $31,2^\circ$. Дальнейшее увеличение содержания диоксида германия в смеси приводит к возрастанию интенсивности этого составного рефлекса и появлению достаточно четко выраженного плеча.

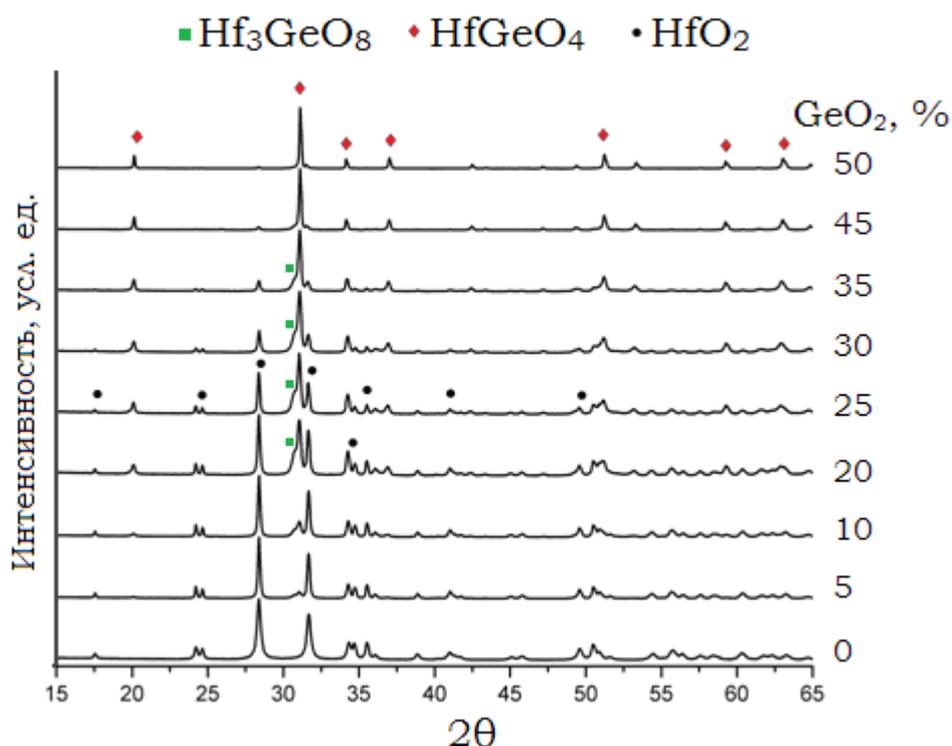


Рисунок 19. Рентгенограммы продуктов термообработки (6 часов) смесей HfO₂-GeO₂ с различным содержанием GeO₂ в смеси.

Сопоставление максимумов пика и плеча с базами данных говорит в пользу образования продукта, состоящего преимущественно из HfGeO₄ и Hf₃GeO₈ как примеси. При дальнейшем увеличении содержания GeO₂ (30% мол. и выше) интенсивность плеча уменьшается и в продукте, получающемся при прогреве смеси, содержащей 50% (мол.) GeO₂, наблюдается интенсивные рефлексии при значениях $2\theta = 20,10^\circ; 31,20^\circ; 34,18^\circ; 37,00^\circ; 51,22^\circ; 50,80^\circ; 59,25^\circ; 63,03^\circ$, которые относятся к германату гафния HfGeO₄ [73]. Для смесей, содержащих 75% (мол.), никаких пиков, кроме тех, которые принадлежали HfGeO₄, не наблюдалось, положение пиков фазы HfGeO₄ также не менялось. Отметим, что на рентгенограмме продукта с содержанием GeO₂ 50% (мол.) присутствует едва заметный пик, принадлежащий самому интенсивному пику моноклинной фазы HfO₂, поэтому образцы, полученные методом прямого взаимодействия оксидов металлов, не являются однофазными продуктами, что и подтверждает расчет выхода германата гафния по данным количественного РФА. Действительно, для 6- и 40-часовой термообработки он составляет ~ 94% и ~ 96%,

соответственно. Выход для Hf_3GeO_8 не превышал 5% (при содержании GeO_2 в исходной смеси 25 мол. %).

Отметим, что, несмотря на высокую эффективность РФА, остается проблема определения аморфных фаз, к которым рентгеновские методы малочувствительны. Так, при быстром охлаждении диоксида германия из расплава возможен его переход в рентгеноаморфную стеклообразную фазу [61]. Поэтому, для получения надежных данных о составе продуктов, получающихся при взаимодействии оксидов гафния и германия при высоких температурах, необходимо привлечение дополнительного независимого метода фазового анализа.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) является методом, чувствительным как к кристаллическим, так и аморфным соединениям. Так, например, в литературе приводятся КР спектры не только кристаллического, но и стеклообразного диоксида германия, что позволяет надежно идентифицировать стеклообразный диоксид германия в смесях [137]. Второй, очень важной особенностью КР спектроскопии системы $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$ является то, что характеристические полосы не только исходных компонентов, но и продуктов взаимодействия (Hf_3GeO_8 и HfGeO_4) проявляется в областях, не перекрывающихся друг с другом. Это делает КР спектроскопию (наряду с РФА) очень полезным инструментом идентификации фаз в рассматриваемой системе.

Спектры КР образцов, полученных после спекания смесей оксидов с различным содержанием GeO_2 , приведены на рисунке 20. В области высоких волновых чисел ($700 - 900 \text{ см}^{-1}$) пики определяются, в основном, валентными колебаниями Ge-O связей в изолированных тетраэдрах GeO_4 и свойственны практически всем германатам [137-139]. Пики, принадлежащие фазе HfGeO_4 , становятся заметными в спектрах продукта, полученного из смеси с содержанием GeO_2 5% (мол.). При дальнейшем увеличении содержания диоксида германия в исходной смеси их интенсивность растет. Для смесей с содержанием GeO_2 20-35% (мол.) в области $700\text{-}800 \text{ см}^{-1}$ наблюдается появление дополнительных пиков. Сравнение положения этих пиков с КР спектром индивидуальной фазы Hf_3GeO_8 (полученной нами методом соосаждения) показывает, что они относятся к этой фазе. Таким образом, данные КР спектроскопии надежно подтверждают образование Hf_3GeO_8 фазы, хорошо соотносятся с данными рентгенофазового анализа и подтверждают заключения о качественном составе продуктов, сделанные на основе РФА.

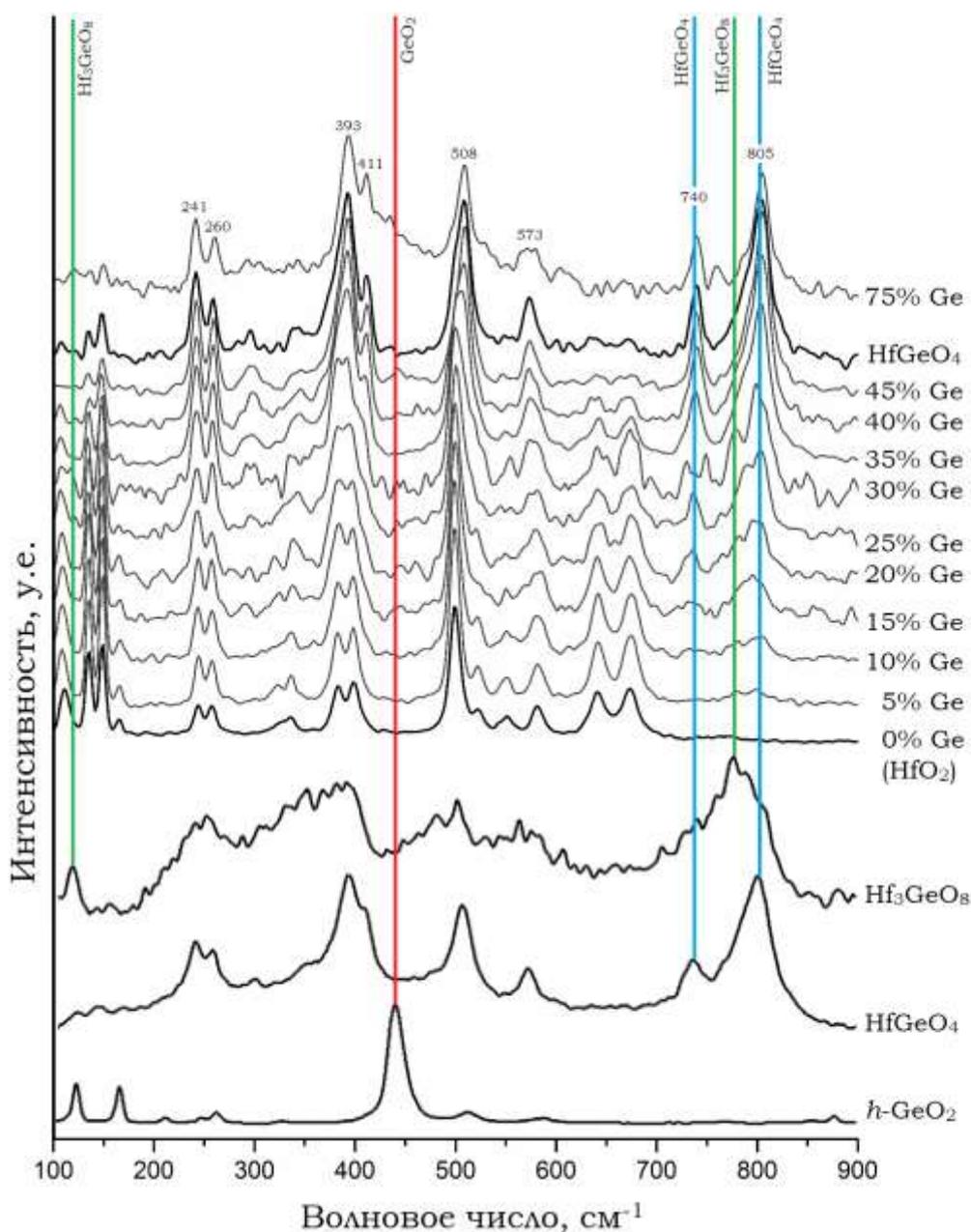


Рисунок 20. Спектры КР продуктов термообработки смесей с различным соотношением $\text{HfO}_2:\text{GeO}_2$ в смеси. Для сравнения приведены КР спектры индивидуальных веществ.

В спектре образца с содержанием GeO_2 50% присутствуют интенсивные полосы при 240, 261, 393, 508, 573, 739 и 805 cm^{-1} (табл. 2). Сравнительный анализ положения этих пиков с литературными данными показал, что полученный продукт содержит HfGeO_4 в качестве основной фазы [72, 73, 139]. Наряду с интенсивными полосами продукта присутствуют слабые полосы, соответствующие фазе $m\text{-HfO}_2$. Четкого пика,

соответствующего фазе диоксида германия в области 450 см^{-1} , не обнаружено, однако плечо в этой области спектра может указывать на незначительное присутствие непрореагировавшего диоксида германия. Отметим, что дальнейшее повышение содержания GeO_2 в смеси до 75% (мол.) приводит к заметному увеличению интенсивности этого плеча, что подтверждает предположение о присутствии непрореагировавшего диоксида германия в смеси.

Таблица 2. Сравнение КР спектра HfGeO_4 , полученного в настоящей работе, с литературными (теоретическими) данными [139].

$\omega_{\text{эксп.}}, \text{см}^{-1}$	$\omega_{\text{теор.}}, \text{см}^{-1}$	Тип колебания	Интенсивность
805	804	A_g	оч. с.
790	791	B_g	оч. сл.
739	740	E_g	с.
573	564	B_g	ср.
508	503	E_g	оч. с.
412	418	A_g	сл.
393	393	B_g	оч. с.
296	307	E_g	оч. сл.
261	258	A_g	ср.
240	230	B_g	ср.
197	199	E_g	оч. сл.
162	170	B_g	оч. сл.
152	144	E_g	оч. сл.

Сравнение литературных и экспериментальных данных указывает на хорошее совпадение и, исходя из них, можно полагать, что при описанных условиях синтеза, диоксид германия практически полностью реагирует с диоксидом гафния. Так как максимумы КР пиков исходных веществ и продуктов их взаимодействия проявляются в различных областях КР спектров, то спектроскопию комбинационного рассеяния можно считать надежным, чувствительным и независимым методом идентификации фаз, образующихся в системе $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$.

Из литературных данных известно, что для системы ZrO_2-GeO_2 (химический аналог системы HfO_2-GeO_2), существуют твердые растворы замещения (п. 1.2). По аналогии с системой ZrO_2-GeO_2 , для определения фаз переменного состава в системе HfO_2-GeO_2 необходимо проанализировать зависимость параметров элементарной ячейки от состава реакционной смеси. Для соединений, обладающих тетрагональной структурой ($ZrGeO_4$, $HfGeO_4$), как правило, анализируют отношения c/a , где a , c – параметры тетрагональной элементарной ячейки.

Расчеты полнопрофильного рентгенофазового анализа методом Ритвельда приведены на рисунке 21.

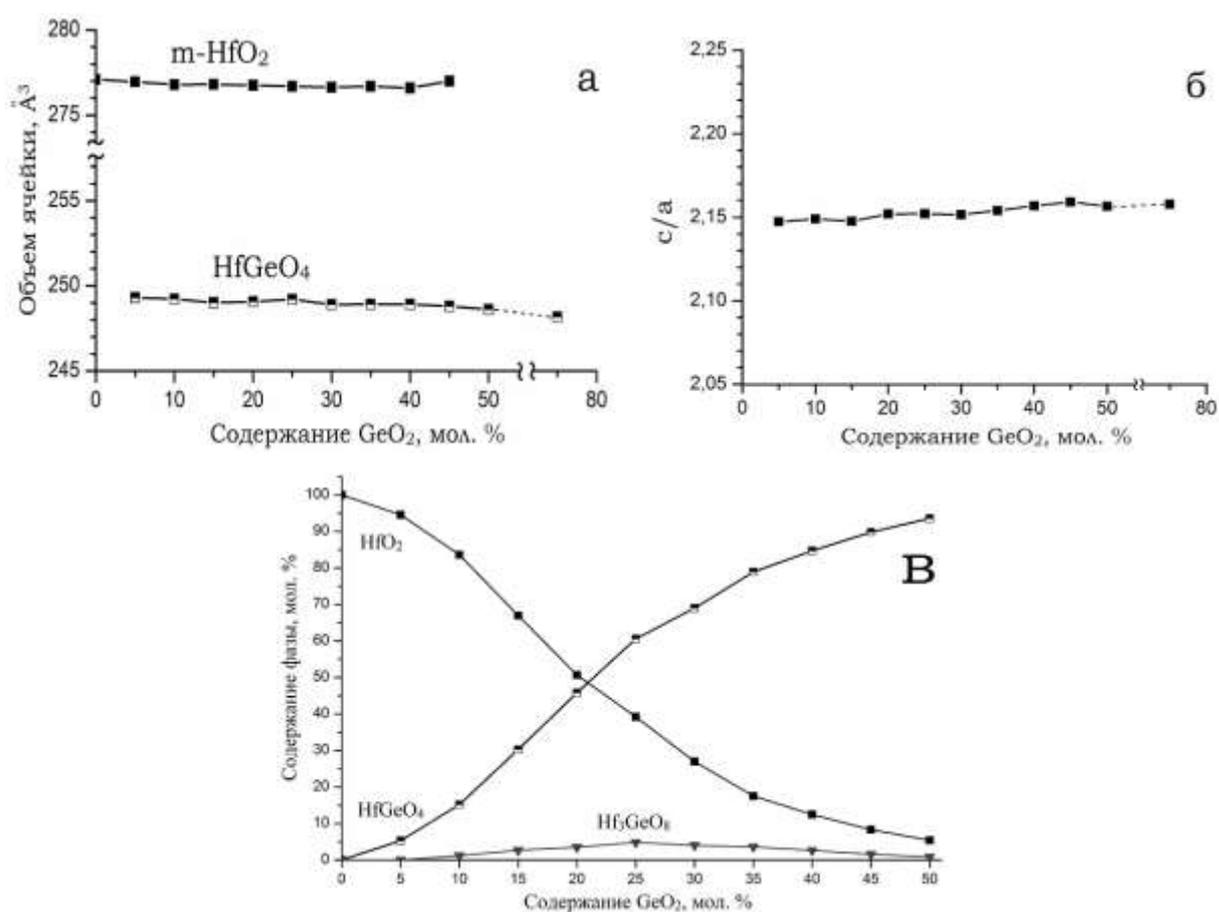


Рисунок 21. Данные полнопрофильного РФА анализа германата гафния состава $HfGeO_4$, полученного керамическим методом, и моноклинной фазы диоксида гафния (а). Зависимость c/a от содержания диоксида германия в смеси (б). Содержание HfO_2 , $HfGeO_4$ и Hf_3GeO_8 , образующихся в продуктах прямого синтеза для различного содержания GeO_2 в смеси (в).

Видно, что параметры элементарной ячейки HfGeO_4 с увеличением содержания GeO_2 практически не изменяются, что может свидетельствовать об отсутствии области гомогенности для этого соединения. Параметры моноклинной фазы HfO_2 меняются только в пределах ошибки измерения. Следует отметить, что последний результат свидетельствует о том, что твердого раствора замещения на основе моноклинной фазы HfO_2 не образуется. Это также отличает систему $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$ от $\text{ZrO}_2\text{-GeO}_2$, изученную ранее в работе [15, 16], для которой было установлено небольшое (до 10% мол.) растворение диоксида германия в диоксиде циркония, приводящее к стабилизации тетрагональной фазы.

Таким образом, исследование фазообразования в системе $\text{HfO}_2 - \text{GeO}_2$ показало, что образующаяся фаза германата гафния имеет стехиометрический состав, Германат гафния Hf_3GeO_8 получается в продукте лишь как примесь. Диоксид германия не растворяется в диоксиде гафния, что кардинально отличает систему $\text{HfO}_2 - \text{GeO}_2$ от ее ближайшего аналога – $\text{ZrO}_2 - \text{GeO}_2$.

3.1.2. Морфология исходных диоксидов и продуктов, полученных прямым взаимодействием диоксидов

На рисунке 22 представлены электронно-микроскопические снимки исходного диоксида германия. Исходный диоксид германия состоит из агрегатов частиц, имеющих форму полых сфер со средним размером 30-40 мкм. Полые сферы, в свою очередь, состоят из кристаллитов неправильной формы. Наблюдаемая морфология агрегатов связана с особенностями промышленного способа получения GeO_2 [61]. При непродолжительном растирании в ступке агрегаты, как правило, теряют форму и распадаются на более мелкие частицы неправильной формы. По данным ПЭМ, эти частицы имеют средний размер 250-300 нм.

Исходный моноклинный диоксид гафния представляет собой вытянутые агрегаты длиной 20-25 мкм (рис. 23). По данным ПЭМ, зерна моноклинного HfO_2 , из которых составлены агрегаты, имеют диаметр ~25-30 нм и довольно узкое распределение по размеру.

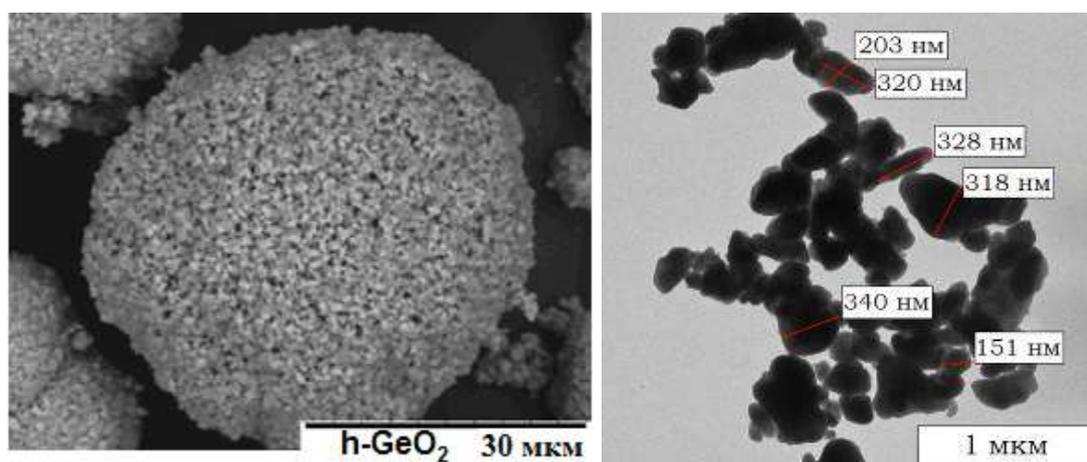


Рисунок 22. Исходный гексагональный диоксид германия: слева – СЭМ снимок агрегатов частиц в виде полых сфер; справа – ПЭМ снимок частиц после перетирания агрегатов в ступке.

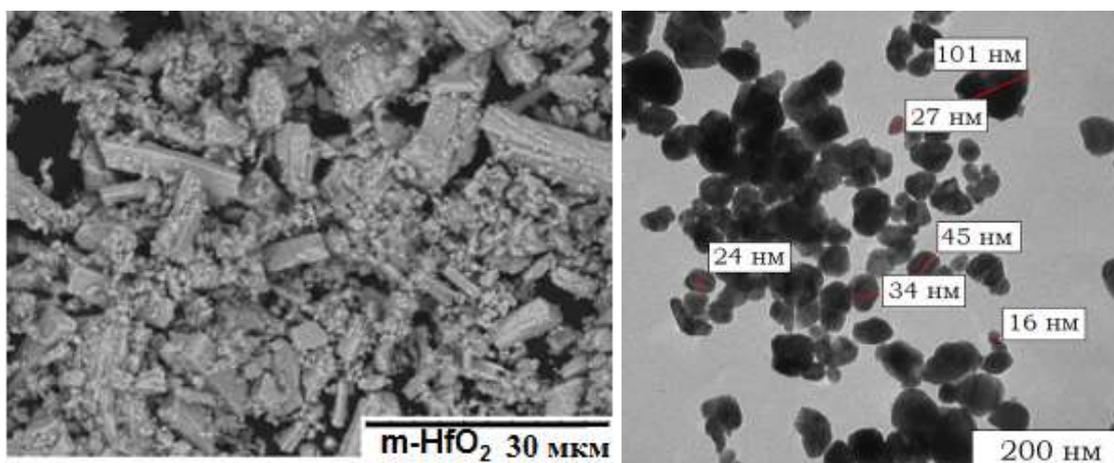


Рисунок 23. Морфология моноклинного диоксида гафния по данным СЭМ (слева) и ПЭМ (справа).

Согласно данным СЭМ, агрегаты частиц германата гафния, полученного прямым взаимодействием диоксидов при высокой температуре, имеют вытянутую форму (рис. 24). Анализ характера растрескивания некоторых агрегатов германата гафния, указывает на их слоистость. Отметим, что такая морфология свойственна и исходному моноклинному диоксиду гафния, поэтому можно говорить о некотором «наследовании» продуктом морфологии исходных агрегатов HfO_2 . Наблюдение морфологии образующихся частиц продуктов показывает, что частицы, по-видимому, беспористые.

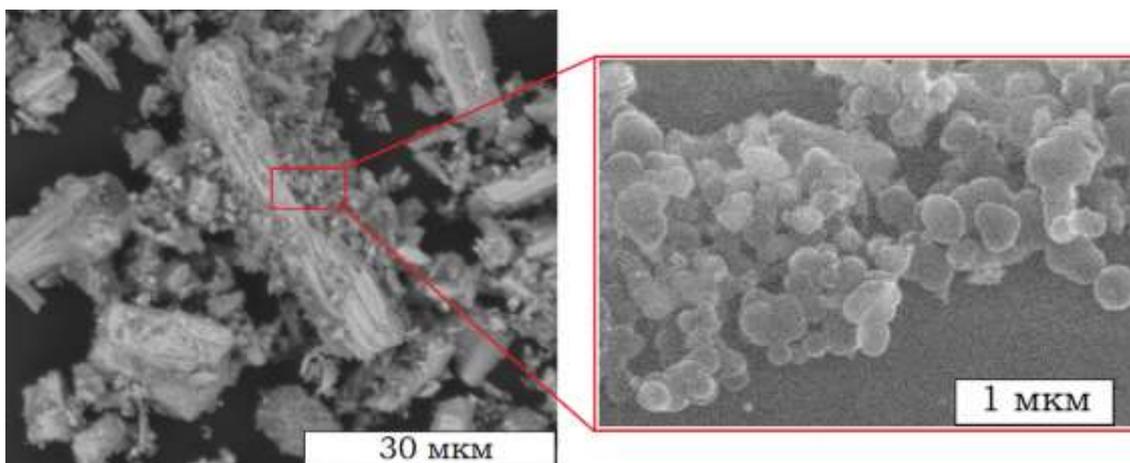


Рисунок 24. Морфология HfGeO_4 фазы, полученной прямым взаимодействием диоксидов гафния и германия.

На основании совокупности полученных экспериментальных данных качественного и количественного РФА, КР спектроскопии, СЭМ и ПЭМ анализа можно сделать некоторые предположения относительно механизма образования германата гафния керамическим методом. Ранее было показано, что реакция взаимодействия диоксидов циркония и германия протекает после плавления оксида германия [15, 16]. С учетом полученных данных можно предположить следующую схему взаимодействия оксидов. Расплавленный GeO_2 равномерно смачивает поверхность частиц HfO_2 , происходит его инфильтрация в межслоевое и поровое пространство исходных агрегатов диоксида гафния. Последующее взаимодействие расплавленного диоксида германия с твердым HfO_2 можно разделить на две стадии. На начальной стадии между оксидами происходит образование твердого продукта, состоящего из двух слоев германатов гафния HfGeO_4 (со стороны диоксида германия) и Hf_3GeO_8 (со стороны диоксида гафния) (рис. 25а). Рост данных слоев можно описать двумя уравнениями конкурирующих процессов:



Как видно из уравнения 12, рост слоя HfGeO_4 лимитируется подводом к зоне реакции диоксида германия, то есть диффузией германия через слой HfGeO_4 . И

наоборот, рост слоя Hf_3GeO_8 (уравнение 13) лимитируется подводом к зоне реакции диоксида гафния, то есть диффузией гафния через слой Hf_3GeO_8 . При этом, очевидно, что в силу диффузионной природы взаимодействия, скорость роста данных слоев должна отличаться друг от друга.

По данным РФА, после термообработки оксидов в течение 2 ч содержание Hf_3GeO_8 в продуктах не превышает 5%, а содержание HfGeO_4 значительно выше, что свидетельствует о преимущественном росте слоя HfGeO_4 . Таким образом, можно предположить, что наблюдаемое низкое содержание Hf_3GeO_8 связано с затрудненной диффузией гафния через слой Hf_3GeO_8 (рис. 25а).

При исходном содержании GeO_2 ниже 50% ввиду полного расходования диоксида германия описанным выше процессом (уравнение 12), подвод GeO_2 в зону реакции прекращается, и реакция протекает только по уравнению 13, то есть преимущественный рост слоя HfGeO_4 сменится его сокращением и приростом слоя Hf_3GeO_8 (рис. 25 б). Однако, в силу затрудненной диффузии гафния через слой Hf_3GeO_8 этот процесс будет протекать с намного более низкой скоростью. Таким образом, получение высокого выхода фазы Hf_3GeO_8 потребует значительно большего времени термообработки.

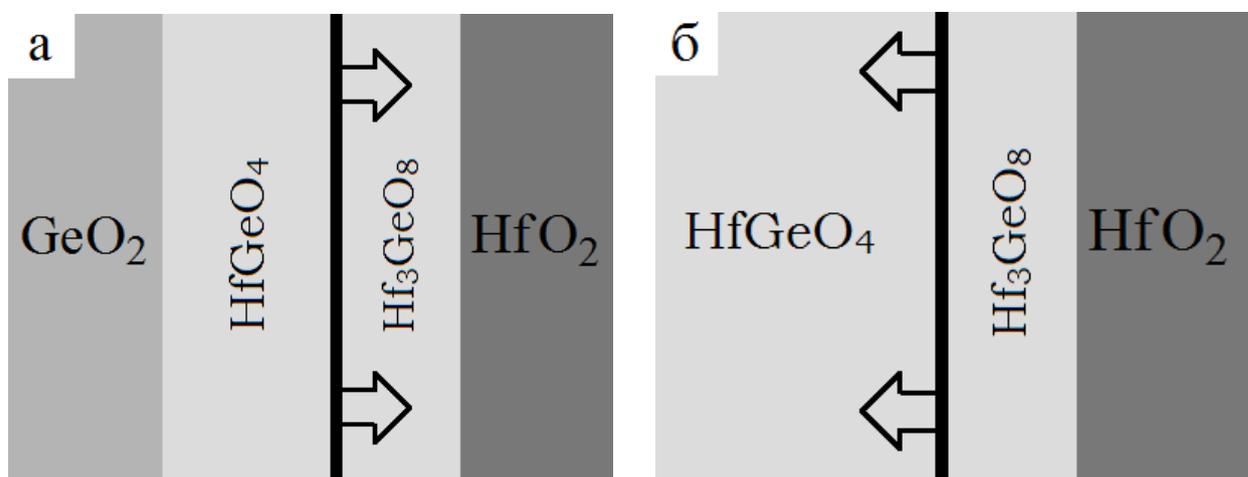


Рисунок 25. Схемы начальной (а) и конечной (б) стадии образования германатов на границе GeO_2 (ж) и HfO_2 (тв.).

3.2. Взаимодействие диоксидов германия и гафния с применением предварительной механической обработки

Особое внимание в данной работе было уделено методу прямого взаимодействия оксидов с использованием предварительной механической активации, и это вызвано несколькими причинами. Как описывалось выше, классический керамический метод, несмотря на простоту своей методики и широкое распространение для получения оксидной керамики, имеет существенные недостатки. Помимо упомянутой многочасовой термообработки и высокой температуры синтеза, нельзя исключать частичное испарение оксида германия в процессе спекания. В совокупности с диффузионными затруднениями это осложняет получение однофазных продуктов. В то же время, метод соосаждения, который будет описан ниже в п. 3.3, несмотря на свои достоинства, отличается многостадийностью, высокой стоимостью исходных реактивов и использованию дополнительных реактивов-осадителей. Это факторы способствовали поиску новых методов и подходов к синтезу германатов, которые позволяли бы проводить процесс при температурах, ниже тех, что были использованы в керамическом методе, но в то же время позволяли бы избежать многостадийности, присущей методу соосаждения. Использование предварительной механохимической активации исходных оксидов выглядит, в некотором смысле, «оптимальным» вариантом. Анализ литературных данных показал, что ранее этот подход не применялся к системе $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$.

На рисунке 26 приведены рентгенограммы смесей оксидов HfO_2 и GeO_2 : (1) - смешанных в ступке; (2) - обработанных в планетарной мельнице в течение 60 минут по отдельности, а затем снова перемешанных в ступке; (3) - обработанных в планетарной мельнице совместно. Из представленных рентгенограмм видно, что никаких фаз, кроме моноклинного оксида гафния и гексагонального оксида германия, в том числе, и после 60-минутной обработки в продуктах нет. Из представленных рентгенограмм также следует, что никакого сколь-нибудь значительного натира мелющих тел из оксида циркония даже после длительной обработки в мельнице не происходит.

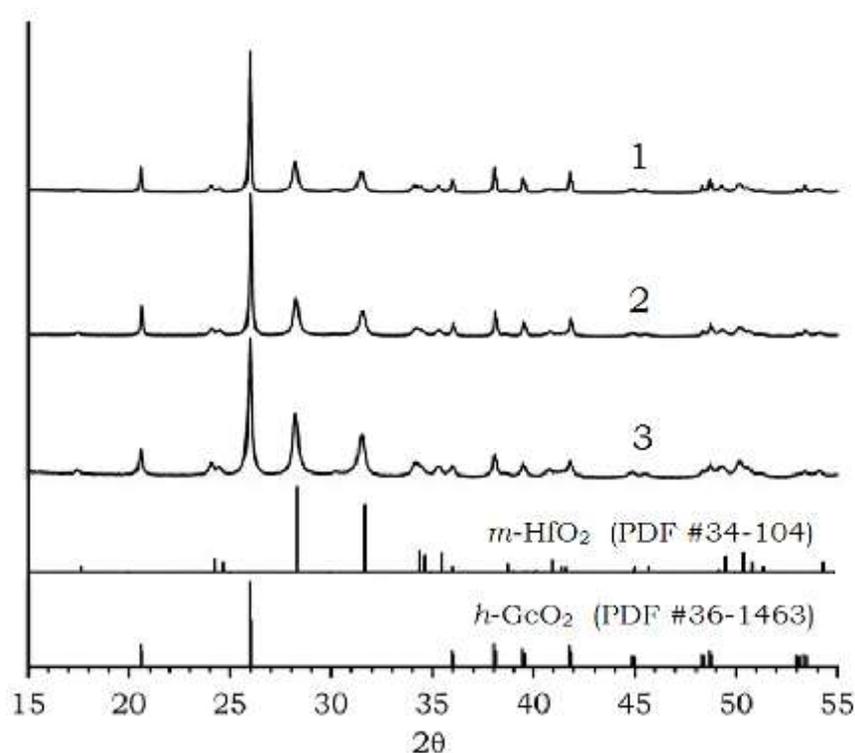


Рисунок 26. Рентгенограммы смесей оксидов HfO_2-GeO_2 : 1 – смешанные в ступке, 2 – оксиды, подвергнутые отдельной механической обработке, а затем смешанные в ступке, 3- смесь оксидов, подвергнутая совместной механической обработке в течение 60 минут.

По уширению дифракционных максимумов на рентгенограммах был произведен расчет размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) диоксидов гафния и германия. Из полученных данных видно, что с увеличением времени мехобработки, ОКР диоксида германия значительно уменьшается - от 250 до 50-60 нм (рис. 27), в то время как размер кристаллитов диоксида гафния меняется незначительно, с 35 до 25 нм. Этот результат может быть объяснен большой разницей в значениях твердости $m-HfO_2$ и $h-GeO_2$ [6]. Интересно отметить, что механическая обработка только диоксида германия в аналогичных условиях приводит к его измельчению до кристаллитов со средним размером примерно 100 нм. Таким образом, увеличению диспергирования GeO_2 в случае совместной с HfO_2 механической обработки способствует не только использование твердых мелющих агентов планетарной мельницы (шары и стенки барабана), но и присутствие в смеси второго компонента - диоксида гафния, обладающего высокой твердостью.

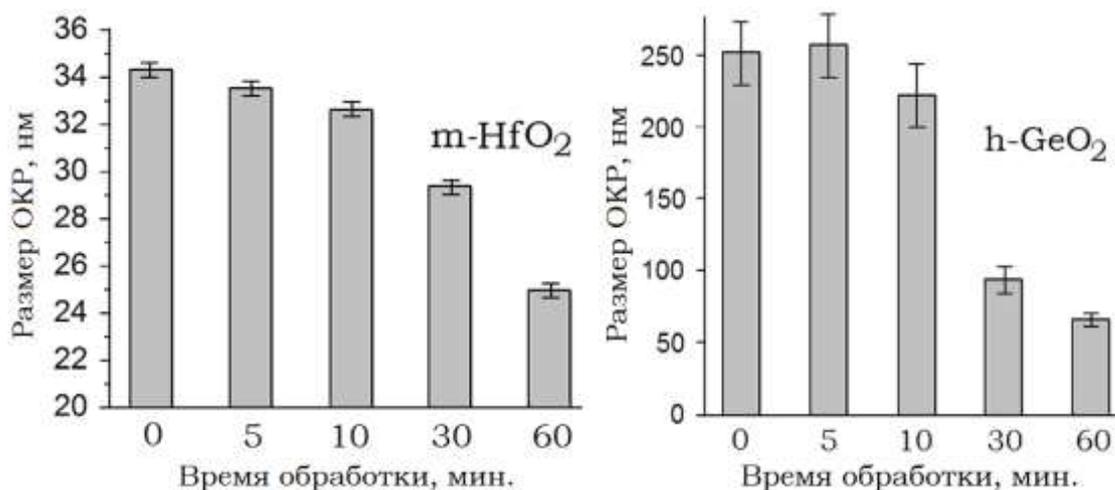


Рисунок 27. ОКР кристаллитов HfO_2 и GeO_2 фаз в зависимости от времени механической обработки.

Аналогичный результат ранее наблюдался и для системы $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ [140], которую, в некоторой степени, можно считать аналогом системы $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$. Авторами было показано, что совместная механическая обработка диоксидов кремния и циркония приводит к диспергированию обоих веществ. При этом методом РФА не было обнаружено присутствие фазы циркона в непрогретых смесях. Лишь термическая обработка смеси в течение 2 часов при 1200°C приводила к образованию фазы ZrSiO_4 .

В барабан мельницы загружали исходные смеси реагентов $\text{HfO}_2\text{:GeO}_2$ в соотношении 1:1 и 3:1 для последующего синтеза германатов HfGeO_4 и Hf_3GeO_8 , соответственно. Однако, по данным количественного рентгенофазового анализа, было обнаружено, что часть диоксида германия была «потеряна» в ходе механической обработки, причем величина этой «потери» тем больше, чем больше время обработки в мельнице. Так, из рисунка 28 видно, что содержание диоксида германия составляет 38% (мол.) вместо ожидаемого значения 50% (мол.). В то же время энерго-дисперсионный анализ этой же смеси показал результаты, близкие к ожидаемым (содержание Ge чуть менее 50% мол.).

Такое несоответствие данных по составу, определенного РФА методом, и тем, который был загружен в барабан (а потом определен с помощью ЭДС анализа), объясняется присутствием аморфного диоксида германия в исходном реагенте. Действительно, в промышленности диоксид германия получают гидролизом тетрахлорида германия, в результате чего образуется коллоидный раствор

гидратированных форм GeO_2 , который затем сушат и подвергают быстрой термообработке [61]. Однако из литературы известно, что для получения полностью окристаллизованного диоксида германия нужна достаточно длительная термообработка с постепенным медленным охлаждением [61].

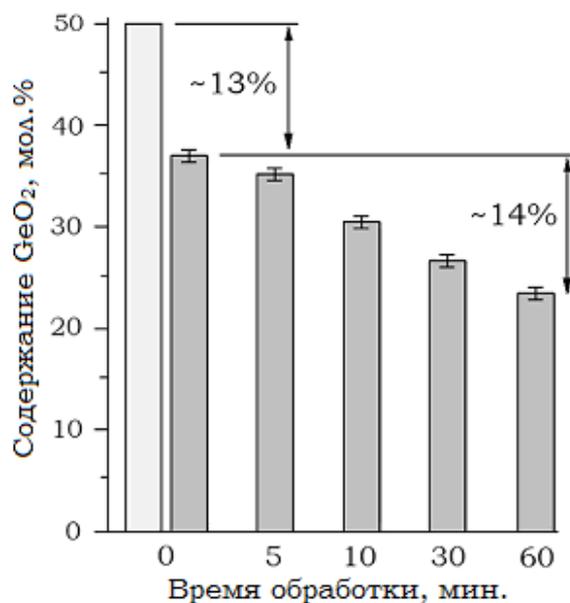


Рисунок 28. Содержание диоксида германия в зависимости от времени механической обработки смеси $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$ (1:1).

Тем не менее, количественный анализ мехактивированных эквимольных смесей оксидов показал дополнительные «потери» диоксида германия. При этом, как видно из графика (рис. 28), чем больше время механической обработки, тем меньше оксида германия в итоге обнаруживается методом РФА. Наблюдаемое явление может возникать по трем возможным причинам:

- технические потери, заключающиеся в частичном «налипании» диоксида германия на рабочую поверхность мелющих тел и стенки барабана мельницы, изготовленных из более твердого материала – ZrO_2 . Этим нельзя пренебрегать особенно в тех случаях, когда происходит загрузка малой навески реактива в барабан с большей площадью рабочей поверхности.

- частичная аморфизация GeO_2 в процессе механообработки.

Явление аморфизации в процессе механической обработки описано во многих работах, в частности, по исследованию механической активации кварца, который можно

считать, до некоторой степени, химическим аналогом GeO_2 . По данным [95, 141, 142], наблюдается существенное ускорение процессов его твердофазного взаимодействия с другими веществами благодаря происходящей аморфизации. Было показано [143,144], что данные эффекты механической активации являются следствием пластической деформации кварца, которая и приводит к нарушению дальнего порядка в расположении тетраэдров, в то время как сам тетраэдр SiO_4 , как структурная единица, остается неизменным.

- экранирование частиц GeO_2 частицами HfO_2 .

Как известно, характер поглощения рентгеновских лучей зависит от природы вещества, а их интенсивность экспоненциально убывает в зависимости от пройденного пути в поглощающем слое ($I = I_0 e^{-kd}$, где d - толщина слоя, коэффициент k пропорционален $Z^3 \lambda^3$, Z — атомный номер элемента, λ — длина волны). С учетом того, что отношение атомных номеров гафния и германия составляет значение более двух, то данный процесс вполне вероятен, особенно если диоксид германия полностью «облеплен» частицами диоксида гафния.

3.2.1. СЭМ и ПЭМ анализ обработанных оксидов

На рисунке 29 представлены СЭМ снимки смесей диоксидов HfO_2 и GeO_2 (1:1), перемешанных в ступке (рис. 29 а), а также после механообработки в мельнице длительностью в 5 (рис. 29 б), 30 (рис. 29 в) и 60 мин (рис. 29 г).

Из рисунка 29 а видно, что даже после достаточно длительного перемешивания в ступке наблюдается большой разброс по форме и размеру частиц диоксидов гафния и германия (рис. 29а). При этом наблюдается четкая дифференциация природы оксидов по внешним признакам (более светлые и пластинчатые агрегаты HfO_2 и темно-серые «пористые» агрегаты GeO_2), подтвержденная ЭДС анализом. После обработки смесей оксидов в мельнице в течение 5 минут наблюдаются некоторые изменения в морфологии образцов, а именно, распад крупных агрегатов GeO_2 (пористых сфер), более однородное перемешивание. Разброс частиц по размеру становится менее заметным. При этом еще можно визуальнo идентифицировать диоксид гафния по характерным вытянутым пластинчатым агрегатам (рис. 29 б). Описанные морфологические признаки диоксидов сохраняются и после 10-минутной обработки без значительных изменений.

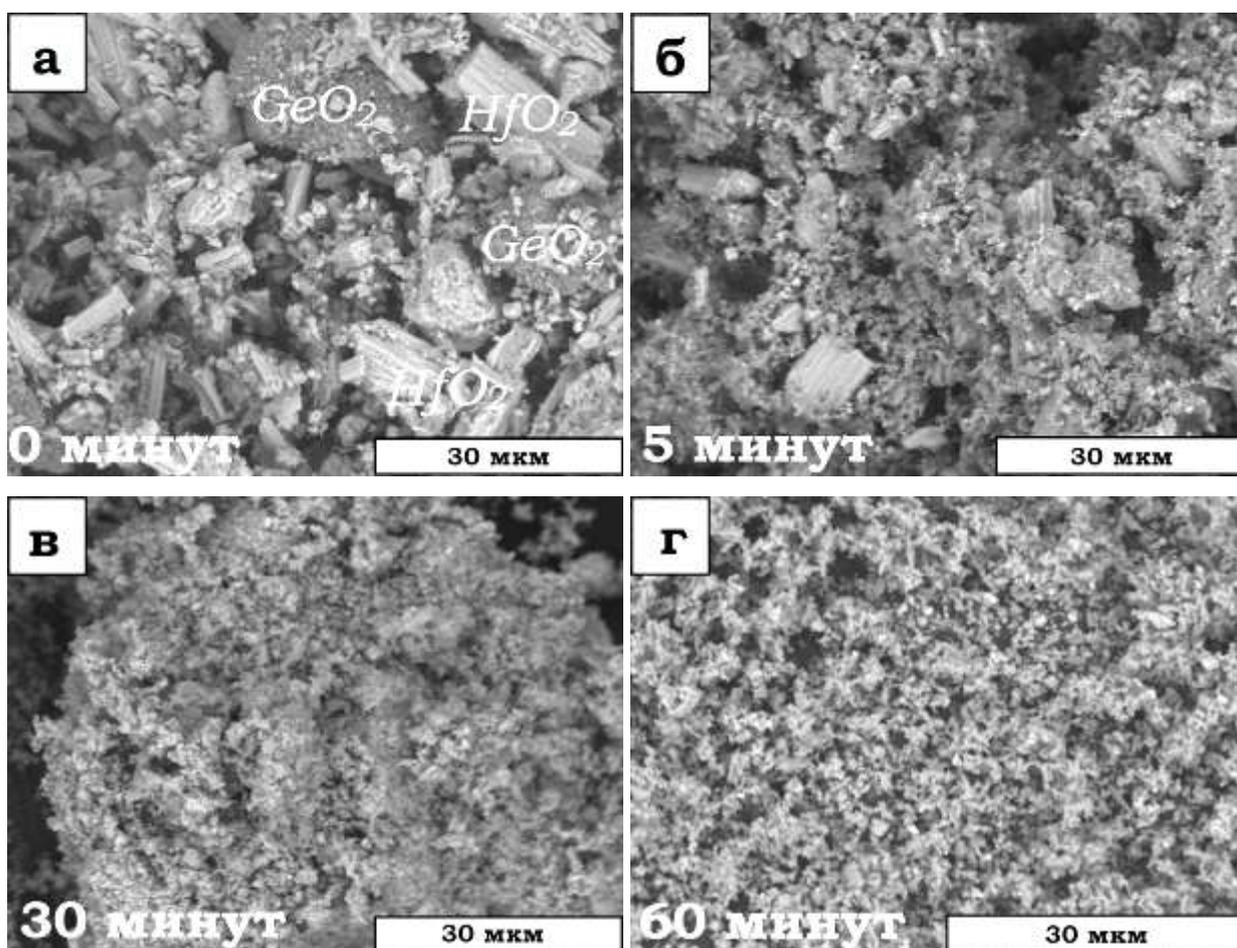


Рисунок 29. Смеси диоксидов HfO_2-GeO_2 (1:1) до (а) и после механообработки длительностью в 5 минут (б), 30 минут (в) и 60 минут (г).

Высокоэнергетическая обработка в планетарной мельнице в течение 30 и 60 минут приводит к полному измельчению исходных агрегатов до размеров 1 мкм и меньше (рис. 29 в, г). Как видно из снимков СЭМ, частицы имеют узкое распределение по размеру, а морфологические признаки, отличающие данные оксиды, становятся практически неразличимыми.

Таким образом, данные СЭМ показывают, что применение 30-минутной и более мехобработки (МО) с керамической оснасткой к системе HfO_2-GeO_2 приводит не только к значительному диспергированию агрегатов исходных диоксидов, но и к более качественному перемешиванию узко-распределенных по размеру частиц.

Для более детального исследования влияния механической обработки на микроструктуру и характер взаимодействия оксидов было проведено исследование оксидов после МО методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

На рис. 30 приведены изображения СЭМ и ПЭМ смесей оксидов $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$ (1:1) после 30-минутной обработки в мельнице. Анализ представленных снимков показывает, что активированные смеси состоят из двух различных типов частиц. Первые - представляют собой более крупные и прозрачные объекты округлой формы размером 150-200 нм (рис. 30 б, в, г). Частицы другого типа - более темные, их размер, оцененный по ПЭМ снимкам, составил в среднем 20-40 нм.

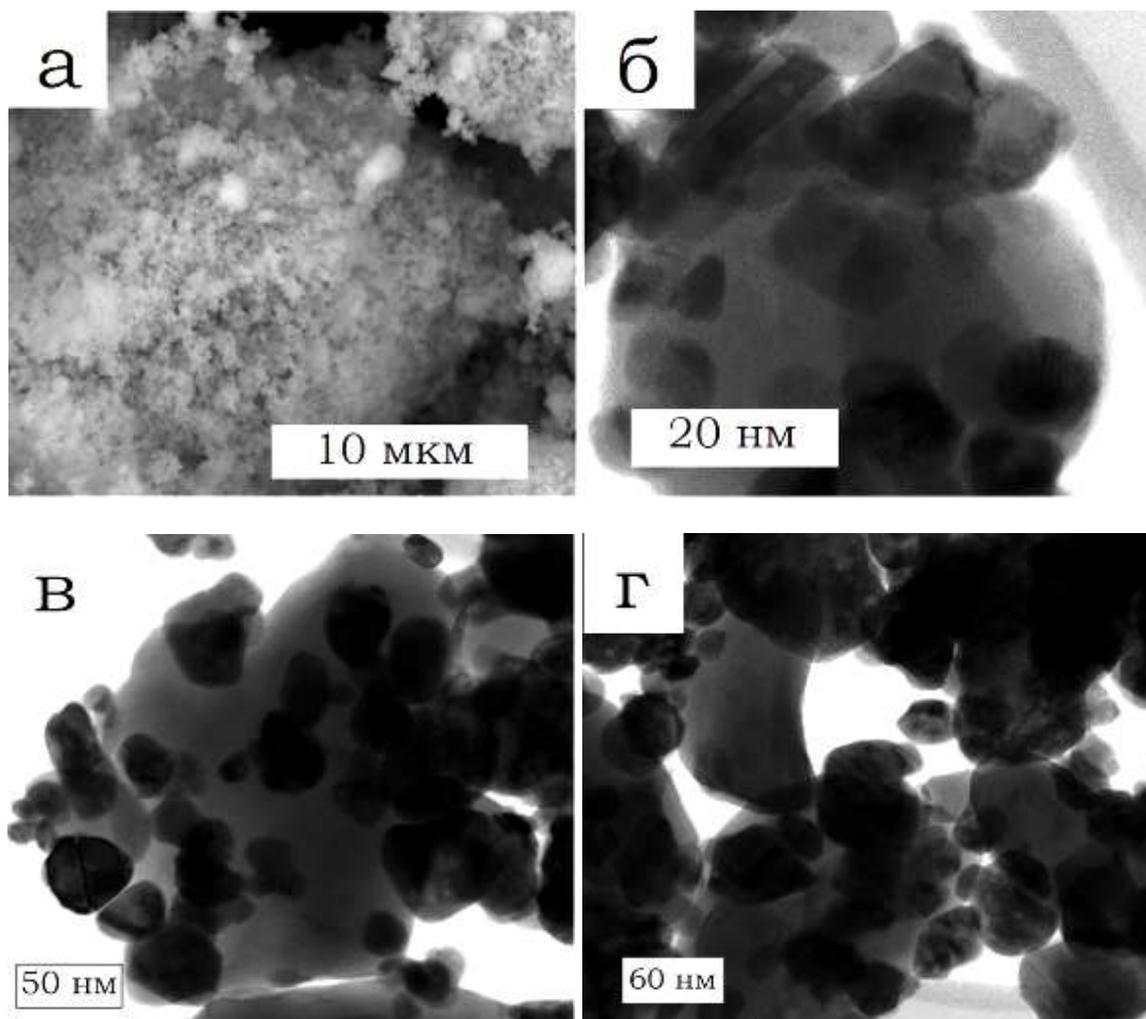


Рисунок 30. СЭМ (а) и ПЭМ (б – г) изображения смесей активированных оксидов $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$ (1:1) после 30-минутной МО.

Некоторые из них имеют огранку. Элементный анализ показал, что более мелкие темно-серые кристаллиты содержат гафний, в то время как более крупные частицы содержат германий (рис. 31 а). На снимке 31 б видно, что частица диоксида гафния

«вдавлена» в более мягкую частицу диоксида германия. Граница раздела между частицами обоих оксидов представляет собой упорядоченную зону со стороны HfO_2 и сильно разупорядоченную со стороны GeO_2 . Электронограммы, полученные с разных частиц бóльшего размера (рис. 31 б), свидетельствуют о том, что это - аморфные, сильно разупорядоченные частицы, хотя, возможно, и имеющие отдельные упорядоченные области, о чем свидетельствуют данные РФА (рис. 26). Таким образом, данные СЭМ, ПЭМ и ЭДС в сочетании с измерениями размеров частиц с помощью полнопрофильного РФА позволяют нам сделать вывод о том, что мелкие частицы принадлежат фазе HfO_2 , а более крупные – фазе GeO_2 . Большое различие в плотности оксидов ($\rho(\text{HfO}_2) = 9,68 \text{ г/см}^3$, $\rho(\text{GeO}_2) = 4,22 \text{ г/см}^3$), проявляющееся в наличии светлых и темных областей, также свидетельствует в пользу предложенного отнесения фаз на ПЭМ снимках.

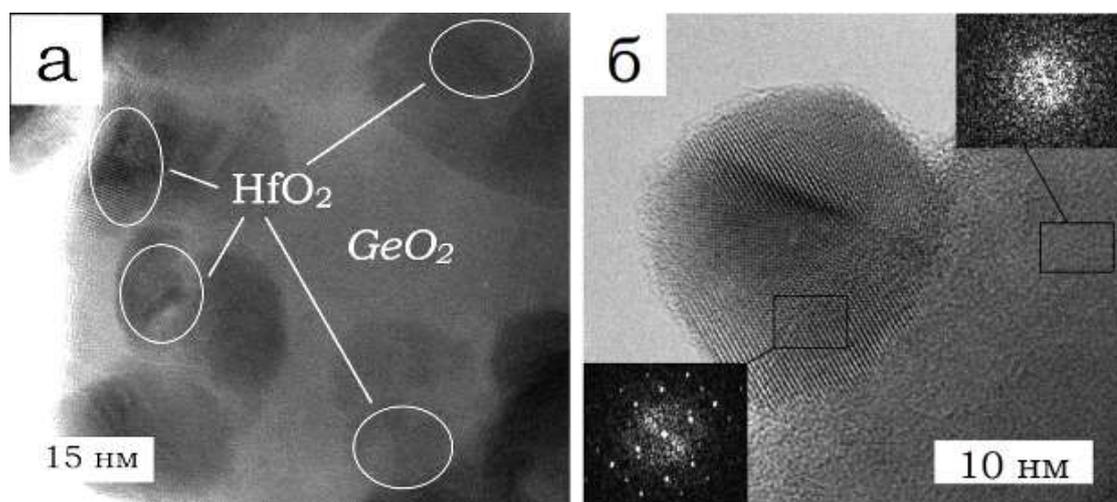


Рисунок 31. Изображение ПЭМ частиц HfO_2 на поверхности GeO_2 (а), более детальное изображение кристаллита HfO_2 (б).

Стоит также отметить, что в процессе механической обработки происходит прочное сцепление между частицами HfO_2 и GeO_2 , что подтверждается снимками ПЭМ (рис. 31, 32), на которых видно, что частицы диоксида германия (светлые) покрыты более мелкими частицами диоксида гафния (темные). С увеличением времени механической обработки возрастает количество контактов между обоими оксидами.

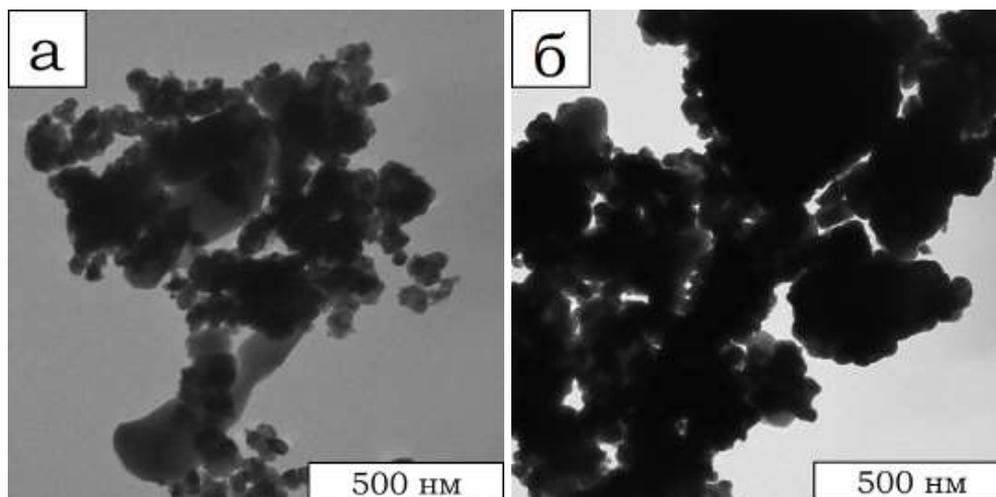


Рисунок 32. ПЭМ снимки смеси оксидов HfO_2 и GeO_2 после 30-минутной (а) и после 60- минутной механической обработки (б).

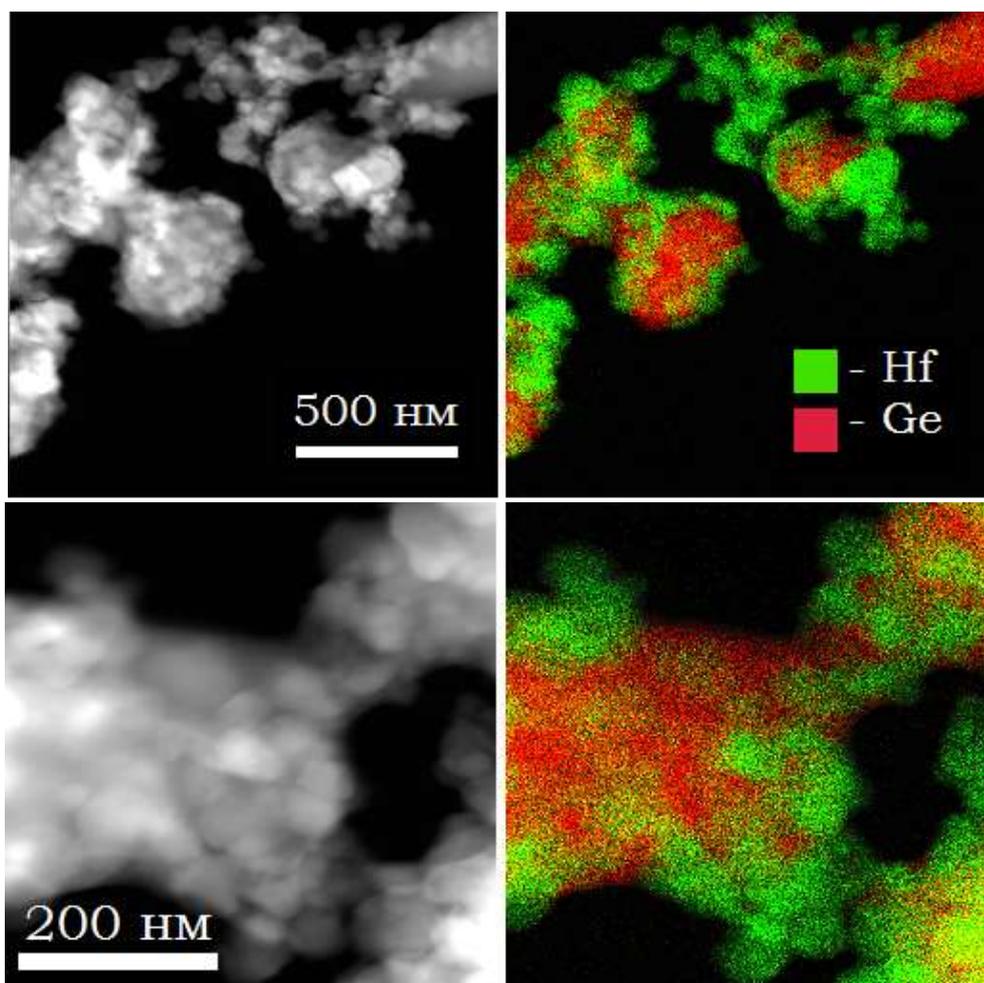


Рисунок 33. СЭМ снимки и элементное картирование, полученное с помощью ЭДС анализа.

Так, после 60-минутной МО (рис. 32б) частицы HfO_2 покрывают почти целиком всю поверхность GeO_2 (рис. 32 б). Для продуктов 30-минутной МО еще наблюдается чередование темных и светлых областей (участки поверхности частицы диоксида германия, на которых присутствуют кристаллиты диоксида гафния, и на которых их нет). Представленная трактовка СЭМ и ПЭМ снимков хорошо подтверждается данными элементного картирования СЭМ изображений (рис. 33).

3.2.2. Влияние термообработки на фазообразование в системе $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$

Смеси оксидов, подвергшиеся механической обработке в мельнице в течение 5, 10, 30 и 60 мин, были прогреты в камере дифрактометра. Нагрев осуществляли от комнатной температуры до 1200°C (максимально допустимой для данного оборудования) со скоростью $\sim 1800^\circ\text{C}/\text{ч}$ с 5-минутной выдержкой для каждой точки (900 , 1000 , 1100 и 1200°C) и 10-минутной записью рентгенограмм.

На рисунке 34 приведены *in situ* рентгенограммы оксидов, обработанных в мельнице в течение 60 минут.

Последующий нагрев смеси до 900°C не выявил никаких изменений в фазовом составе. По мере повышения температуры нагрева до 1000°C , на данных рентгенограммах можно заметить рост плеча в области углов $2\theta = 30 - 31^\circ$, которое принадлежит фазе HfGeO_4 . Стоит отметить, что эта температура значительно ниже температуры образования германатов при использовании керамического метода (1200°C). Более того, данная температура ниже точки плавления GeO_2 (1115°C). При 1100°C можно наблюдать интенсивный рефлекс фазы HfGeO_4 в области углов $2\theta = 30 - 31^\circ$.

Методом полнопрофильного РФА был произведен расчет количественного состава продуктов термообработки смесей диоксидов, прошедших предварительную механическую активацию в мельнице в течение разного времени. Результаты расчета содержания HfGeO_4 фазы приведены в зависимости от температуры для разных времен предварительной механической обработки (рис. 35).

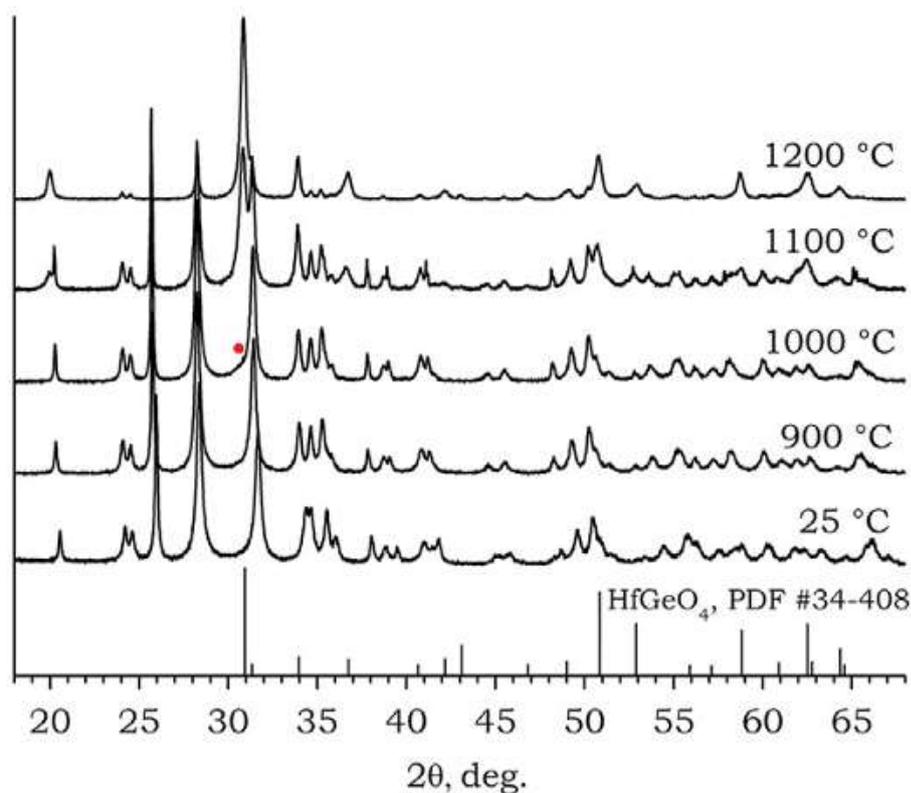


Рисунок 34. *In situ* рентгенограммы смеси $\text{HfO}_2:\text{GeO}_2$ (1:1), предварительно обработанной в мельнице в течение 60 минут.

Красным кружком отмечено плечо, соответствующее фазе HfGeO_4

Из рисунка 35 видно, что для одного и того же времени механической обработки повышение температуры приводит к увеличению выхода HfGeO_4 . Для одной и той же температуры обработки выход этой фазы увеличивается для образцов с более длительной механической обработкой. Наибольший выход наблюдается, соответственно, для образца после 60-минутной механической обработки смеси при температуре 1200 °C (75,5 % мол.).

Рисунок 36 демонстрирует, что *раздельная* механическая обработка оксидов не является столь эффективной, как механическая обработка смесей оксидов. Это может объясняться тем, что в результате совместной обработки образуются активные механохимические прекурсоры в виде прочно сцепленных между собой частиц оксидов, причем частицы диоксида гафния «погружаются» в частицу диоксида германия (рис. 31 б).

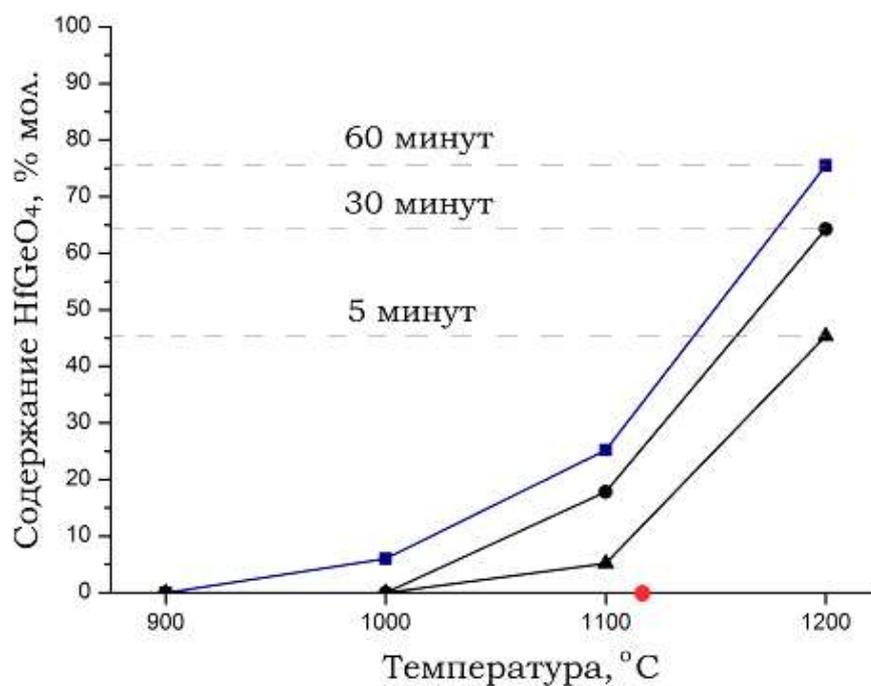


Рисунок 35. Содержание HfGeO_4 фазы в зависимости от температуры для разного времени предварительной механической обработки смесей диоксидов (1:1). Красным кружком отмечена точка плавления GeO_2 .

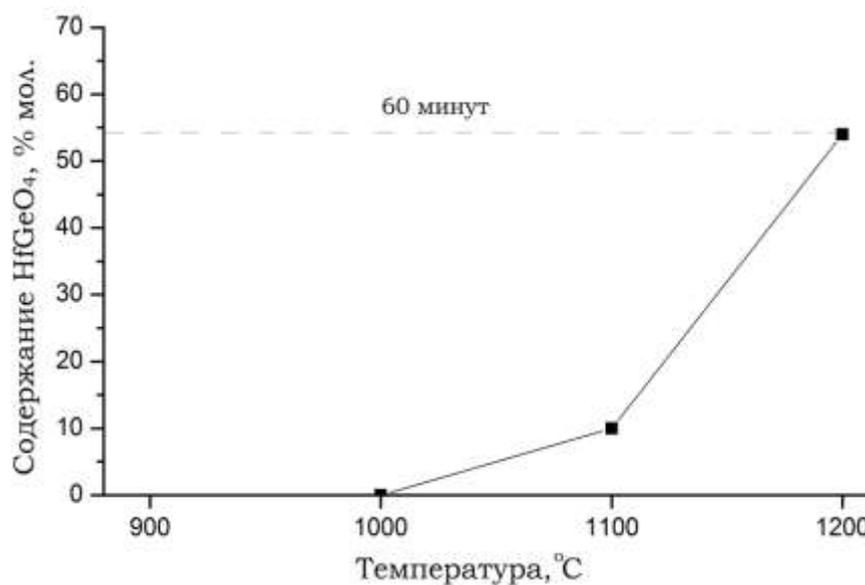


Рисунок 36. Содержание HfGeO_4 фазы в зависимости от температуры для 60-минутной предварительной **раздельной** механической обработки диоксидов (1:1). Прогрев в камере дифрактометра.

Использование муфельной печи позволяет увеличить временной интервал термообработки по сравнению с тем, который использовался в камере дифрактометра, что, в свою очередь позволило увеличить выход германата гафния. Данные количественного РФА продуктов, полученных в муфельной печи в ходе 6-часовой выдержки и в высокотемпературной камере дифрактометра (НТК) для одних и тех же условий механической обработки, приведены на рисунке 37. Как видно из рисунка 37, выход германата гафния составил 95% для смеси, прошедшей предварительную механическую обработку в течение 60 минут и затем прогретую при 1200°C в течение 6 часов. Согласно данным РФА (рис. 37), кроме основной фазы HfGeO_4 , в продукте присутствуют в малых количествах непрореагировавший диоксид гафния.

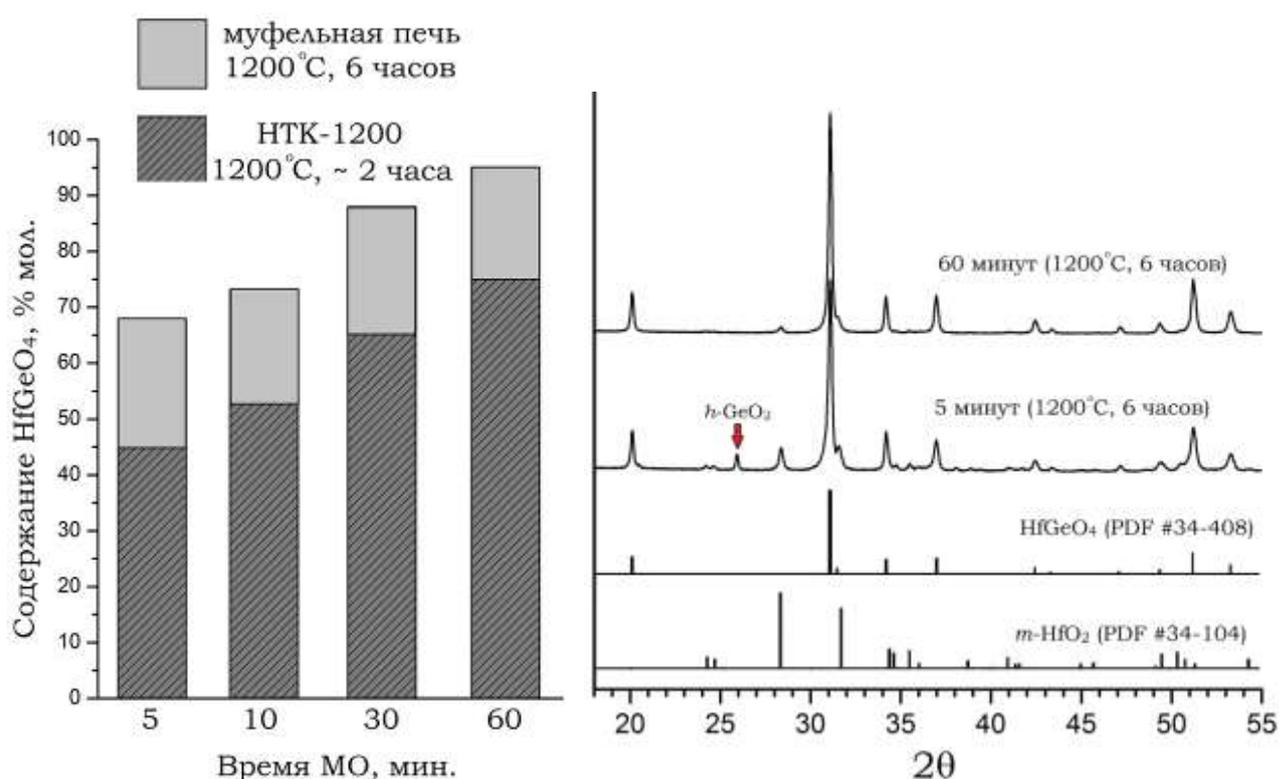


Рисунок 37. Содержание HfGeO_4 при различных условиях термообработки.

Напомним, что образование германата было зафиксировано *in situ* в камере дифрактометра уже при 1000°C для смеси, прошедшей механическую обработку в течение 60 мин. Этот же образец (60 мин МО) был прогрет в муфельной печи с выдержкой 6 часов. Как и ожидалось, выход HfGeO_4 в этом случае повысился и составил ~ 10% (мол.).

Для смеси оксидов $\text{HfO}_2:\text{GeO}_2$ (3:1), прошедшей аналогичную предварительную механическую обработку в течение 60 минут и последующую термическую обработку в муфельной печи в течение 6 часов, наблюдается также повышение выхода германата состава Hf_3GeO_8 . По данным количественного РФА выход составил $\sim 7\%$ (мол.). На представленной рентгенограмме продуктов термообработки наблюдается четко выраженное плечо минорной фазы Hf_3GeO_8 в области $30\text{-}31^\circ$ (рис. 38). Основными фазами являются HfGeO_4 и HfO_2 .

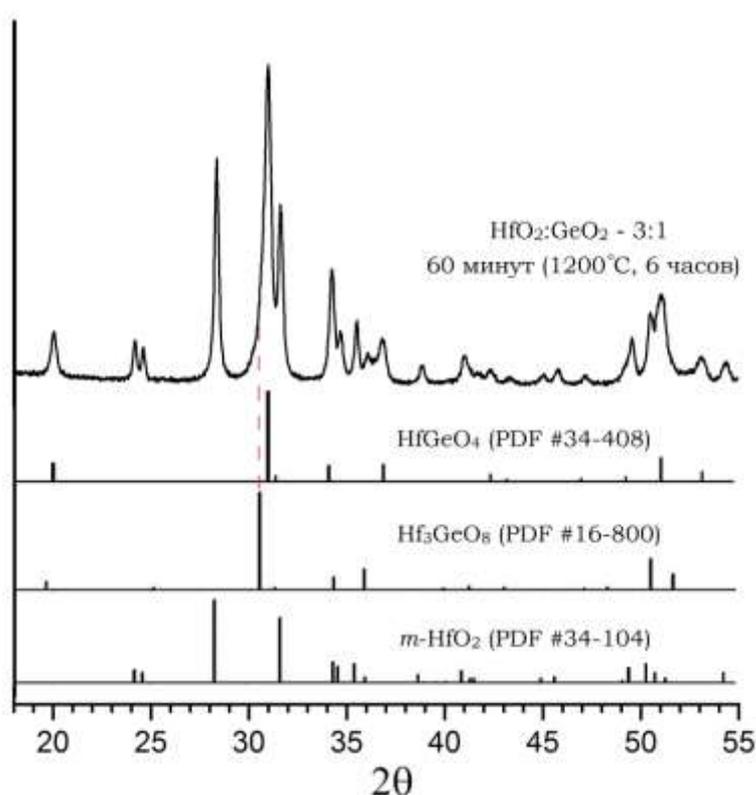


Рисунок 38. Рентгенограмма смеси $\text{HfO}_2:\text{GeO}_2$ (3:1), предварительно обработанной в мельнице в течение 60 минут.

Таким образом, представленные в данном разделе результаты позволяют сделать следующие заключения.

1) Процесс обработки смесей оксидов гафния и германия в планетарной мельнице сопровождается, во-первых, снижением размера частиц обоих оксидов, причем диоксида германия – в большей степени, чем диоксида гафния. Во-вторых, диспергирование смесей диоксидов сопровождается интенсивным перемешиванием ее

компонентов. В-третьих, более твердые частицы диоксида гафния «вдавливаются» в более мягкие частицы диоксида германия. Перечисленные факторы приводят к увеличению площади контакта между реагирующими частицами (рис.39).

2) При обработке в планетарной мельнице зерна диоксидов испытывают многократные ударные воздействия. По мере снижения размеров частиц, энергии удара, по-видимому, становится недостаточно для образования новой поверхности, и часть энергии запасается в материале в виде дефектов кристаллической решетки. Для GeO_2 это выражено в возрастающей степени аморфизации оксида. Накопление структурных дефектов приводит к значительному увеличению внутренней энергии веществ, что в итоге проявляется в уменьшении энергетических затрат на образование продуктов. Как результат, происходит смещение температурных диапазонов образования германатов гафния в низкотемпературную область на $200\text{-}300^\circ\text{C}$.

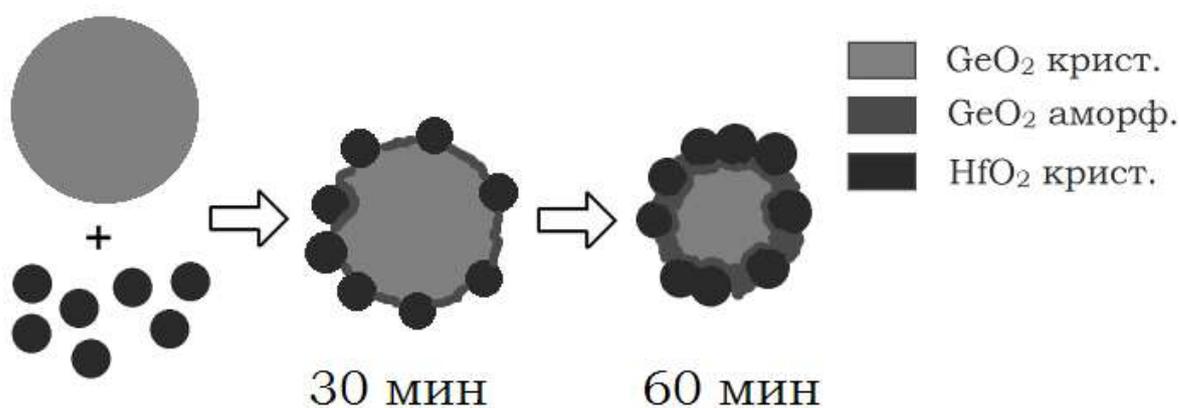


Рисунок 39. Схема, иллюстрирующая воздействие МО на смесь оксидов $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$.
Частицы HfO_2 «вдавлены» в частицы GeO_2 .

3) Как было отмечено выше, при обработке в мельнице происходит «вдавление» частиц HfO_2 в мягкие частицы GeO_2 , причем с увеличением времени обработки частицы HfO_2 практически полностью покрывают поверхность частиц диоксида германия (рис. 32 а, б). Таким образом, возникает вероятность экранирования рентгеновского поглощения более тяжелым элементом. Это могло послужить дополнительной причиной отклонения фазового состава, рассчитанного из данных РФА, от фактического (рис. 28).

4) Важным следствием применения метода предварительной МО является то, что взаимодействие оксидов становится заметным при температурах, которые значительно ниже точки плавления оксида германия (~1115 °C). Так, в предыдущих работах [16, 100] авторами было установлено, что реакция между неактивированными оксидами не происходит, пока диоксид германия не находится в расплавленном состоянии, а скорость реакции становится значительной лишь при температурах выше 1200 °C. Полученный нами результат свидетельствует о том, что для начала реакции между HfO_2 и GeO_2 необязательно достигать температуры плавления диоксида германия.

Рассмотренный выше метод с применением механохимической обработки показал преимущества перед классическим «керамическим» методом, однако нерешенной осталась проблема получения однофазных продуктов.

3.3. Метод соосаждения

3.3.1. Фазовый состав германатов гафния, полученных методом соосаждения

Метод соосаждения из раствора примечателен тем, что он является одним из наиболее эффективных методов получения однофазных оксидных систем. Первая стадия этого процесса заключается в получении растворимых форм соответствующих оксидов или солей. Вторая стадия состоит в их последующем смешении с образованием аморфных гидратированных осадков, которые далее подвергаются термообработке. Главной особенностью метода соосаждения является то, что смешение компонентов происходит на молекулярном уровне. Это приводит к образованию однородных однофазных продуктов при последующей термообработке осадков. При этом метод также позволяет существенно снизить температуру получения продуктов. Однако метод соосаждения более сложен в реализации и зачастую требует использования дополнительного набора реактивов (иногда в больших количествах), по сравнению с методом прямого взаимодействия оксидов.

В литературе достаточно хорошо изучены и описаны процессы, протекающие в водных растворах оксохлорида гафния и его химического аналога циркония. Так, в водных растворах в процессе гидролиза оксохлорида гафния происходит образование низкомолекулярных олигомеров, состоящие преимущественно из тримеров и тетрамеров [20, 126, 127, 145], включающих, соответственно, три или четыре атома

гафния, причем данные комплексные формы стабильны в слабокислых и кислых растворах. В растворах оксохлорида гафния с концентрацией 0,1 – 2,0 моль/л структурной единицей является четырехчленный цикл (рис. 40). На начальной стадии гидролиза происходит образование тетрамера состава $[\text{Hf}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]\text{Cl}_8$, состав которого меняется при длительном хранении. При этом уменьшается количество молекул координационно-связанной воды, появляются дополнительные OH группы, связанные с гафнием, происходит полимеризация тетрамеров, вследствие чего снижается заряд комплексного катиона и увеличивается вязкость золя. Эти процессы можно представить реакциями (14) – (16):

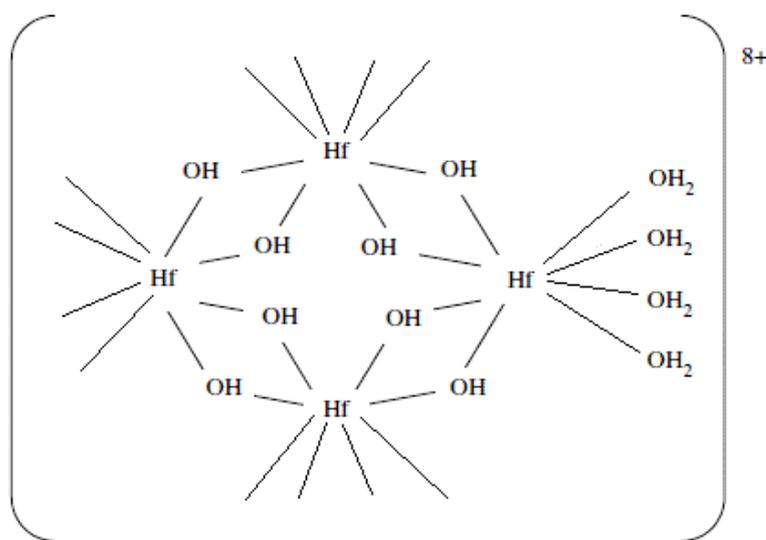
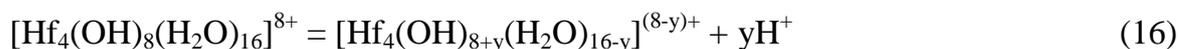
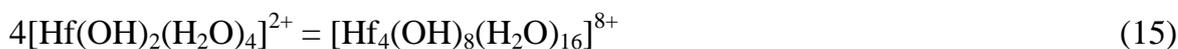


Рисунок 40. Схематичное изображение тетрамера.

Процессы, протекающие в водных и водно-аммиачных растворах диоксида германия, были детально изучены в работе [66], в которой было показано, что диоксид германия существует в слабощелочных растворах в виде полигерманат-анионов $[\text{HGe}_n\text{O}_{2n+1}]^-$, причем степень полимеризации n меняется в зависимости от pH раствора.

Истинный водный раствор GeO_2 при концентрации оксида менее 0,01 - 0,04 моль/л образует германиевую кислоту H_2GeO_3 . С увеличением концентрации оксида, имеет место процесс ассоциации с образованием пентагерманат-анионов $[\text{HGe}_5\text{O}_{11}]^-$ и $[\text{Ge}_5\text{O}_{11}]^{2-}$ [66, 146].

Добавление щелочи приводит к образованию аморфного осадка пентагерманата щелочного металла, который в процессе промывания водой необратимо переходит тетрагерманат состава $\text{Me}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В воде растворимы лишь германаты щелочных металлов и аммония. В водных растворах аммиака растворимость GeO_2 возрастает до 1,5 моль/л, за счет образования германата аммония $(\text{NH}_4)_3\text{HGe}_7\text{O}_{16}$. Дальнейшее повышение концентрации аммиака приводит к образованию коллоидного раствора и далее студенистого геля, а при концентрации аммиака выше 1,8 моль/л уже осаждается кристаллогидрат состава $(\text{NH}_4)_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Показано, что при растворении GeO_2 могут образовываться не только истинные, но и коллоидные растворы [61].

Ввиду того, что растворы гафния и германия стабильны при различных значениях рН, при их совместном перемешивании происходит коагуляция катионных комплексов гафния и полигерманат-анионов и их осаждение из раствора. Коагуляция сопровождается выпадением белых осадков. Этот процесс можно представить уравнением (17):



С помощью методики, описанной в разделе 2.2.3, был получен ксерогель (гель, высушенный до постоянной массы), содержащий гидратированные формы диоксидов гафния и германия в соотношении 1:1 в пересчете на соответствующие диоксиды. Далее ксерогель был помещен в высокотемпературную камеру дифрактометра и нагрет от комнатной температуры до 1000°C.

Данные высокотемпературного *in situ* рентгенофазового анализа приведены на рисунке 41. Вплоть до температуры 825°C ксерогель имеет аморфную структуру (отсутствие дифракционных максимумов на рентгенограммах). Нагрев от температуры 825 до 850°C приводит к появлению едва заметного рефлекса, положение которого соответствует наиболее интенсивному рефлексу германата гафния состава HfGeO_4 .

Дальнейшее увеличение температуры до 875°C приводит к существенному изменению дифракционной картины, а именно, к появлению четких дифракционных максимумов этой фазы. С последующим увеличением температуры существенных изменений дифракционной картины не происходит. Таким образом, в интервале температур 850-875°C происходит переход системы из аморфного состояния в кристаллическое, причем продуктом кристаллизации является однофазный германат гафния HfGeO_4 , а процесс кристаллизации протекает относительно быстро.

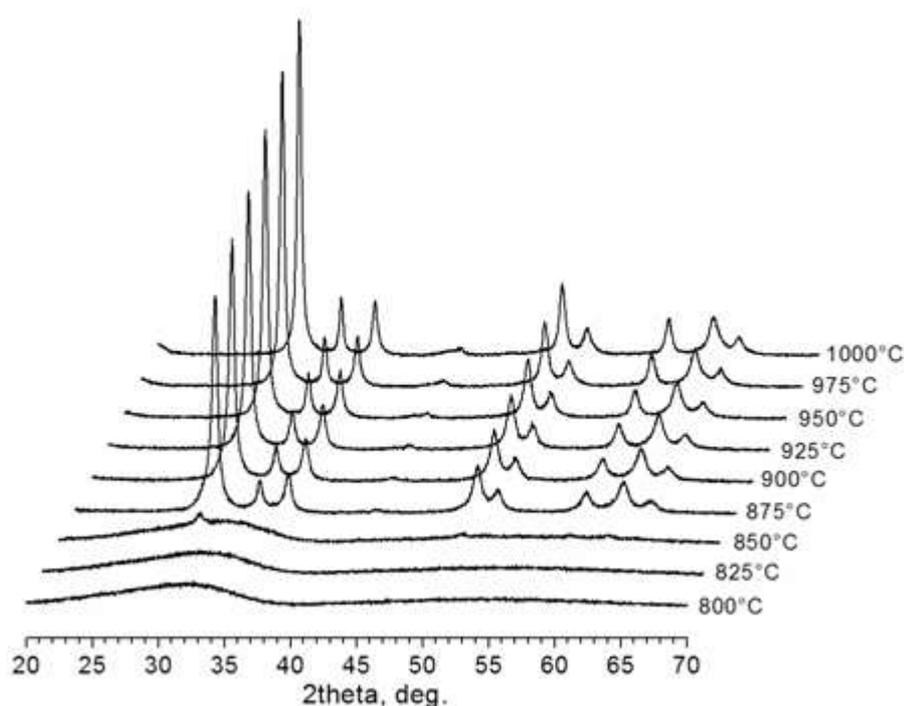


Рисунок 41. In situ РФА ксерогеля $\text{HfO}_2:\text{GeO}_2$ (1:1) при различных температурах.

В работе [72] сообщалось, что при термообработке ксерогеля, содержащего гидратированные формы оксидов гафния и германия (1:1), был обнаружен экзотермический эффект при температуре 893°C, что они связали с кристаллизацией германата гафния. Кроме того, авторами было отмечено, что длительное хранение ксерогеля на воздухе приводит к увеличению температуры начала его кристаллизации вплоть до 1000°C. Небольшое расхождение по температуре начала кристаллизации между нашими данными и данными работы [72] может быть обусловлено тем, что в настоящей работе термообработке подвергался «свежий» ксерогель.

С помощью методики, описанной в разделе 2.2.3, также был получен ксерогель, содержащий гидратированные формы диоксидов гафния и германия в соотношении 3:1 в пересчете на соответствующие диоксиды. Рентгенограммы германатов гафния состава Hf_3GeO_8 и HfGeO_4 , полученных путем нагрева ксерогелей до температуры 1000°C , представлены на рис. 42. КР спектры этих германатов представлены на рисунке 43. Для сравнения приведен КР спектр диоксида германия. Полученный для HfGeO_4 КР спектр хорошо согласуется с литературными данными [123, 139].

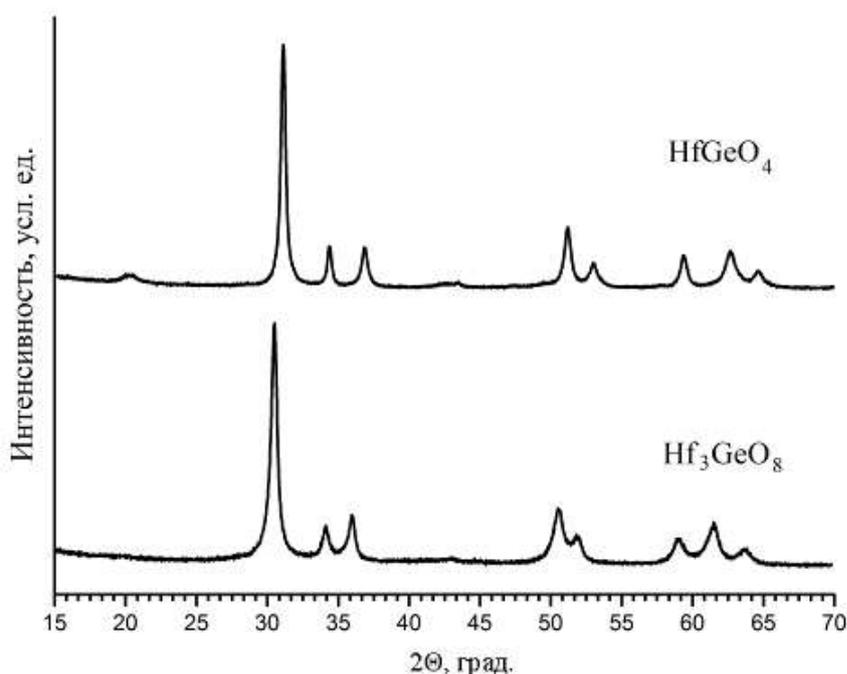


Рисунок 42. Рентгенограммы германатов, полученных методом соосаждения.

Следует подчеркнуть, что КР спектр германата состава Hf_3GeO_8 был получен впервые. Сравнение КР спектра Hf_3GeO_8 со спектром германата состава HfGeO_4 показывает, что они близки между собой. Отличительной особенностью КР спектра Hf_3GeO_8 является присутствие одного очень широкого пика в области $700\text{-}850\text{ см}^{-1}$ (вместо двух пиков для фазы HfGeO_4), который, возможно, является суперпозицией двух пиков. Напомним, что КР пики в этой области относятся к колебаниям Ge – O связи в изолированных тетраэдрах GeO_4 .

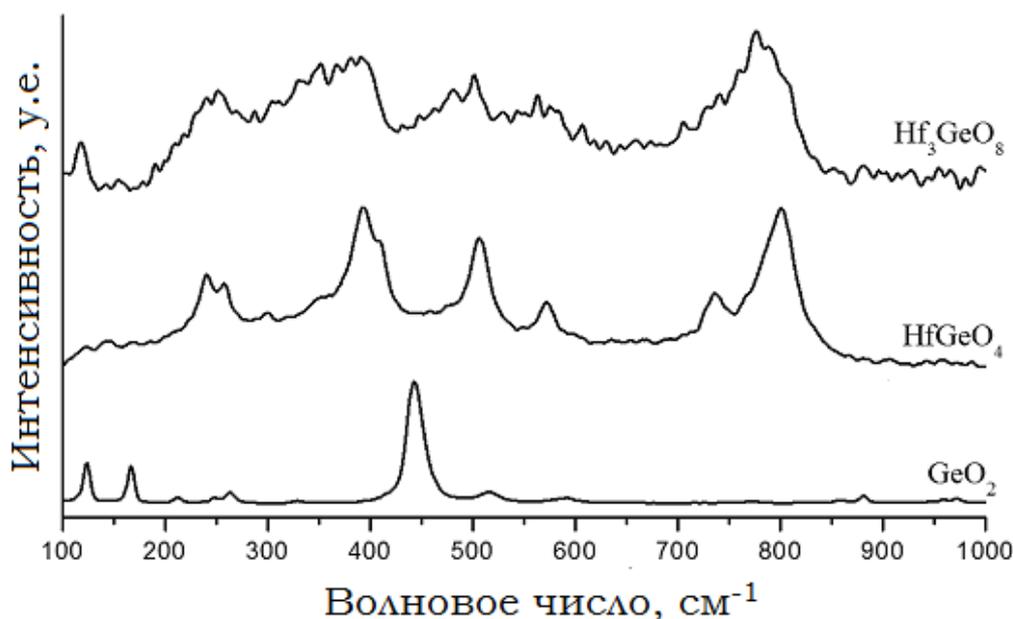


Рисунок 43. Спектры КР германатов гафния, полученных методом соосаждения.

Рассмотренный метод соосаждения выгодно отличается от двух предыдущих тем, что в процессе получения ксерогелей достигается смешение гидратированных форм диоксидов гафния и германия на молекулярном уровне, что позволяет эффективно управлять составом продуктов и воспроизводить результаты по получению однофазных германатов. Температура, при которой могут быть получены германаты гафния методом соосаждения, оказывается на 300-400°C ниже той, которая требуется для получения германатов методом прямого взаимодействия диоксидов.

3.3.2. Морфология германатов гафния, полученных методом соосаждения

Морфология промежуточных и конечных продуктов, полученных методом соосаждения, значительно отличается от германатов, полученных методом высокотемпературного взаимодействия диоксидов. Полученный методом соосаждения и высушенный при комнатной температуре ксерогель представлял собой полупрозрачную, легко раскалываемую стекловидную массу. Как показано на СЭМ снимках (рис. 44), ксерогель $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$ представлен в виде агрегатов.

Форма и размер агрегатов после термообработки практически сохраняется, но при механической обработке в ступке легко рассыпаются на более мелкие со средним

размером 5-10 мкм (рис. 44 в,г). Агрегаты достаточно плотны и однородны вследствие спекания частиц. ОКР германатов по данным РФА составляет 40-50 нм после термообработки при 900°C и 60-80 нм при 1000 °С.

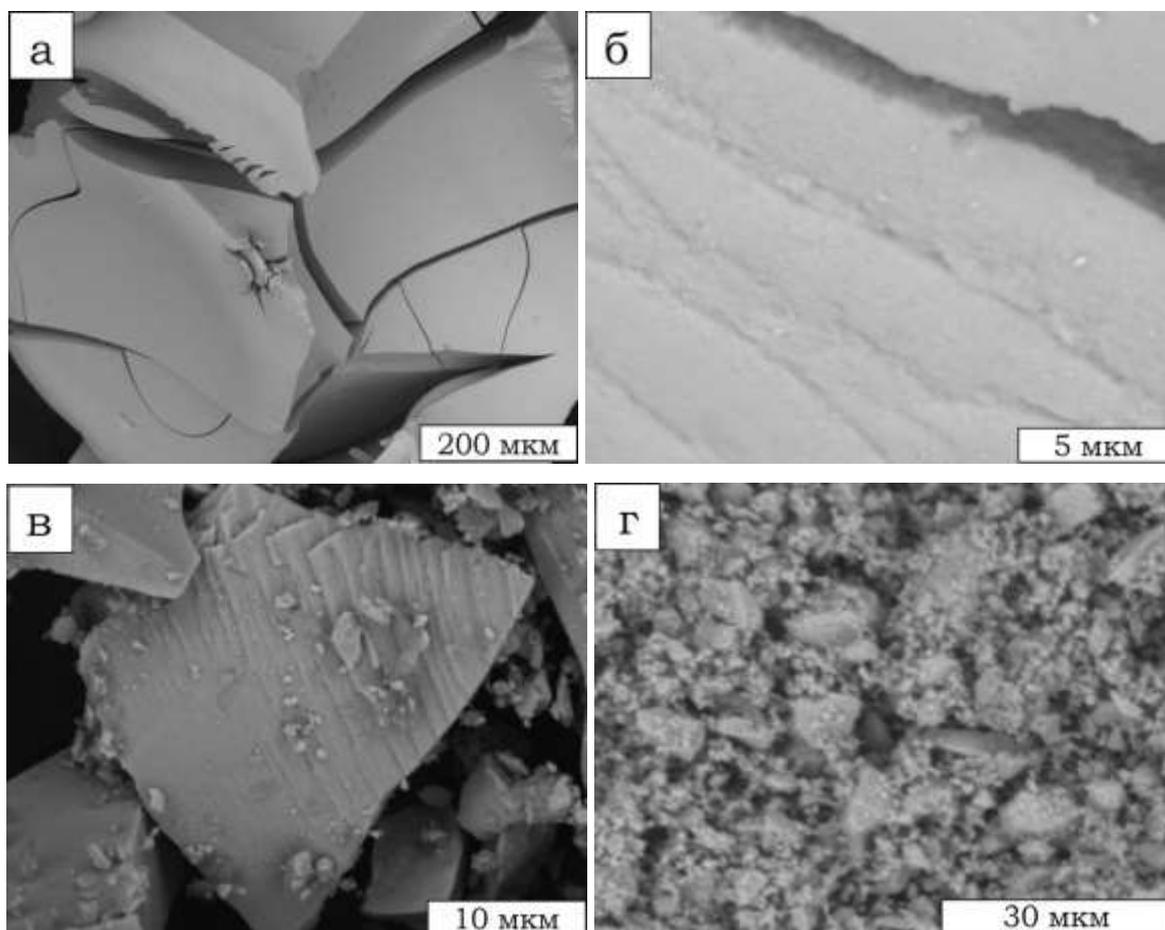


Рисунок 44. СЭМ снимки ксерогеля HfGeO_4 , а, б – при комнатной температуре, в, г - обработанного при температуре 1000°C.

3.4. Сравнительный анализ методов синтеза германатов гафния

Подводя некоторый итог рассмотренным в настоящей главе методам синтеза порошков германатов гафния, отметим следующее. Получение однофазных продуктов из многокомпонентных соответствующих оксидов является одной из ключевых задач области химии твердого тела и, но зачастую - нетривиальной. Так, использование метода прямого взаимодействия («керамического метода») применительно к системе $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$, несмотря на простоту своего исполнения, выявило ряд его недостатков. Это

прежде всего высокие температуры, при которых процесс взаимодействия исходных оксидов начинает протекать с заметной скоростью (в данном случае – от 1200°C и выше). При этом, путем повышения как температуры, так и времени термической обработки не удалось получить германат HfGeO_4 с выходом более 96% (40 часов термообработки при 1300°C). Во-вторых, ввиду диффузионных затруднений, не всегда удается получать соединения другого стехиометрического состава (или же они получаются в незначительном количестве). Это подтверждается на примере соединения Hf_3GeO_8 , который удалось получить лишь с небольшим выходом, не превышающим 5% (мол.) Кроме того, нельзя не учитывать другие негативные факторы, такие как процессы испарения некоторых оксидов (GeO_2) при повышенных температурах, взаимодействие компонентов с материалом тигля, что также может приводить к нарушению стехиометрии по составу исходной смеси.

Модификация классического метода путем введения предварительной мехактивации исходных смесей оксидов решало перед собой несколько задач. Это прежде всего диспергирование и более однородное перемешивание исходных компонентов и их прочное сцепление друг с другом, в результате чего возрастала площадь контакта; накопление структурных дефектов, приводящих к значительному увеличению внутренней энергии веществ, что приводило к уменьшению энергетических затрат на образование продуктов при термообработке. Смещение температурных диапазонов образования германатов гафния в низкотемпературную область на 200-300°C (и ниже температуры плавления GeO_2), повышение выхода некоторых продуктов (95% для HfGeO_4 и 7% для Hf_3GeO_8 при 1200°C) – подтверждение эффективности использования примененного нами метода предварительной механической активации.

Однако наиболее эффективным методом с точки зрения получения однофазных германатов гафния, предложенным в данной работе, является метод соосаждения из раствора, где происходит перемешивание исходных компонентов на молекулярном уровне, что позволяет воспроизводить результаты по получению однофазных германатов. Температура, при которой могут быть получены германаты гафния методом соосаждения, оказывается на 300-400°C ниже той, которая требуется для получения германатов методом прямого взаимодействия диоксидов.

Результаты, представленные в Главе 3, опубликованы в работах [147-149].

ГЛАВА 4. НЕКОТОРЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВ ГЕРМАНАТОВ ГАФНИЯ

4.1. Термические свойства германата гафния

Для того, чтобы использовать германат(ы) гафния в качестве элемента керамических конструкций для различных высокотемпературных приложений, необходимо изучить его термическое поведение. К сожалению, до настоящего времени в литературе не было представлено достаточно полного изучения термического поведения германатов.

Для исследования термических свойств германата гафния HfGeO_4 , полученного методом соосаждения, в данной работе был использован метод фотоэмиссионного термического анализа, разработанный сотрудниками Института неорганической химии СО РАН И.Г. Васильевой и др. [см., например, 150-152].

Образец нагревался до различных температур вплоть до 2300°C . Все газообразные продукты, образующиеся при нагреве и конденсировавшиеся на принудительно охлаждаемых участках камеры, собирались, после чего проводился их количественный химический анализ.

На рисунке 45 приведена кривая нагрева германата гафния. Так, на кривой нагрева пустого тигля наблюдались пики, происхождение которых связано с испарением оксидов молибдена и вольфрама (материалы тигля и нагревателя). Эти пики были исключены из дальнейшего анализа.

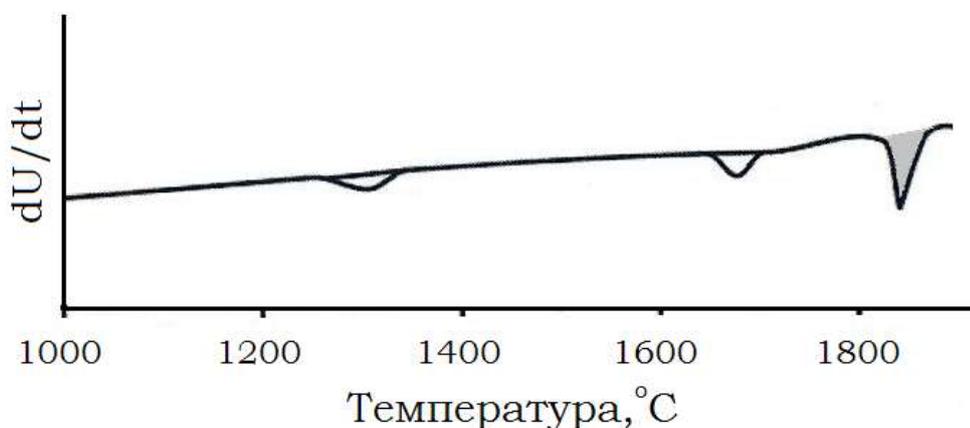


Рисунок 45 - Характерная кривая нагрева для HfGeO_4 (1).

Как видно из рисунка, германат гафния не претерпевает значительных изменений до температуры 1800°C. Снижение мощности теплового излучения образцов наблюдается в области 1800 – 1850°C, причем пик приходится на температуру ~1840°C. Это свидетельствует о протекании эндотермического процесса в германате гафния. При этом на охлаждаемом участке камеры над тиглем наблюдается образование конденсата. По данным химического анализа, налет представляет собой монооксид германия GeO. В соответствии со справочными данными [61], при этих температурах диоксид германия GeO₂ в газовой фазе обратимо диссоциирует в соответствии с уравнением 18.



Анализ количества образующегося и конденсирующегося газа позволил составить уравнения материального баланса и установить, что процесс, протекающий в германате гафния, представляют собой его полное разложение с выделением диоксида германия в газовую фазу, в соответствии с уравнением 19.



Анализ твердого остатка на дне тигля методом РФА показал, что он представляет собой моноклинный диоксид гафния (рис. 46). Никаких других продуктов, например, германата гафния состава Hf₃GeO₈ обнаружено не было.

Температура начала термического разложения достаточно высока, что позволяет рассматривать германат гафния как компонент теплозащитных покрытий [21]. Продуктом разложения германата является достаточно хорошо спеченный диоксид гафния, который обладает намного более высокой термической стабильностью и может защищать изделие от воздействия агрессивной окружающей среды при дальнейшей эксплуатации (рис.47 а, б).

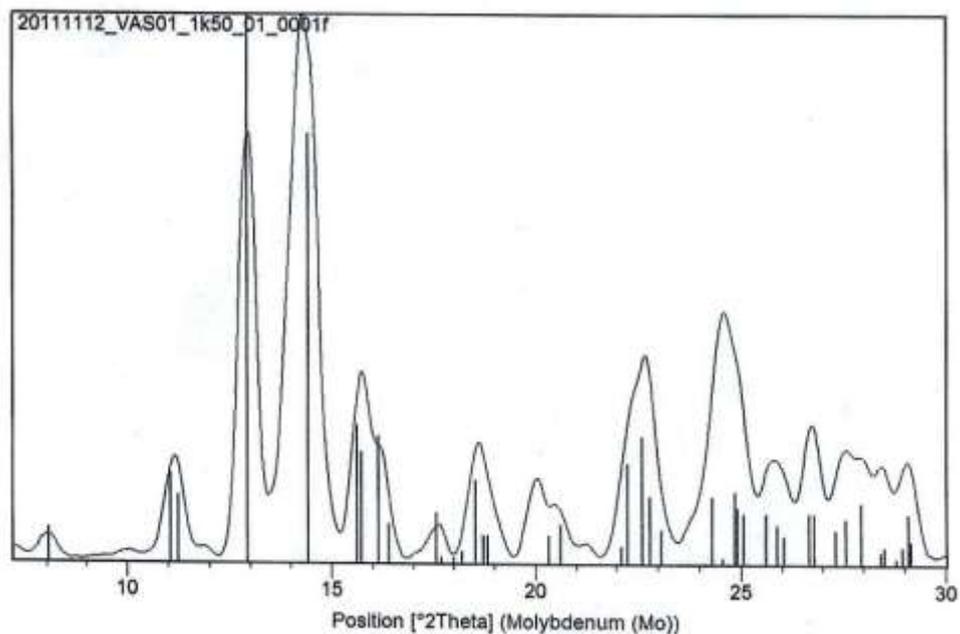


Рисунок 46. Дифрактограмма образца HfGeO_4 после прогрева. Вертикальными линиями показано положение рефлексов HfO_2 (PDF #34-104). Дифрактограмма получена на Mo излучении

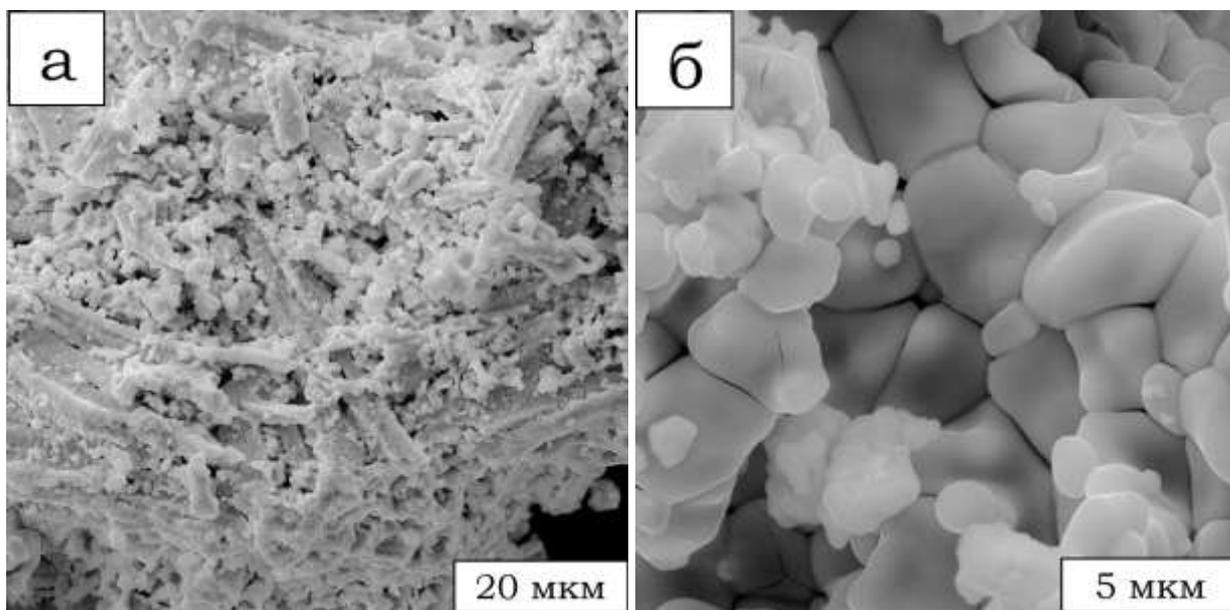


Рисунок 47. – СЭМ снимки продукта разложения германата гафния.

4.2. Люминесцентные свойства германатов

Нами были начаты поисковые эксперименты по исследованию люминесцентных свойств германата гафния, полученного различными методами. В настоящем разделе приводятся предварительные данные. На рисунке 48 приведен спектр рентгенолюминесценции порошков германата гафния HfGeO_4 , полученного керамическим методом. Спектр имеет достаточно интенсивный сигнал в области 300-500 нм с максимумом при 364 нм ($E_{\text{max}}=3,4$ эВ). Это значение практически совпадает с результатами, полученными в работе [72]. Согласно литературным данным, появление сигнала может быть связано с процессом захвата электрона междузельным атомом кислорода $e' + \text{O}_i^\times \rightarrow \text{O}_i'$. Наличие у германатов металлов междузельных атомов и ионов кислорода рассматривается в работах [153-156]. Предполагается, что область локализации междузельных кислородных дефектов находится в центре между двумя соседними тетраэдрическими комплексами GeO_4^{4-} решетки HfGeO_4 .

Так как длина волны эмиссии от образцов находится на границе видимого и ультрафиолетового диапазона, то излучение можно непосредственно наблюдать в камере дифрактометра (рис. 48 б).

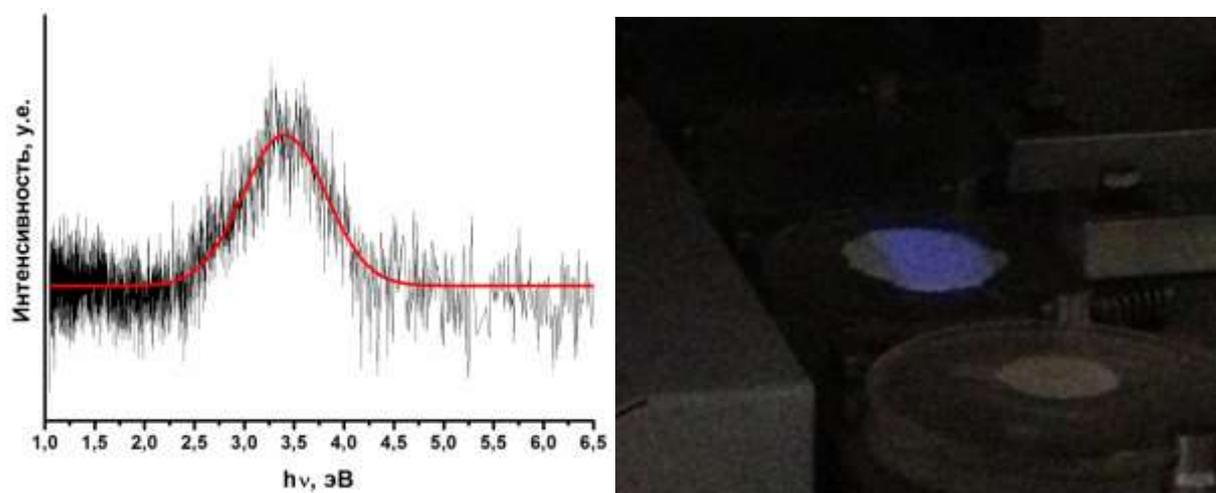


Рисунок 48. Спектр рентгенолюминесценции образца HfGeO_4 , полученного керамическим методом, и фотография образца.

Образцы, полученные с применением механохимической активации, дали спектры с низким отношением сигнал/шум. Люминесцентные пики для образцов,

предварительно мехактивированных в течение различного времени, имеют максимум в области 340-360 нм. Для образцов, полученных с применением предварительной механохимической активации, видимое излучение очень слабое (для образцов с короткими временами механической активации) или практически незаметное (для образцов с длительным временем обработки).

На рисунке 49 представлены спектры фотолюминесценции образцов германата гафния, полученных в различных условиях. Спектр фотолюминесценции содержит широкий пик с максимумом около 440 нм (2,8 эВ). Данный пик может быть разложен на 3 компоненты с помощью функции Voigt.

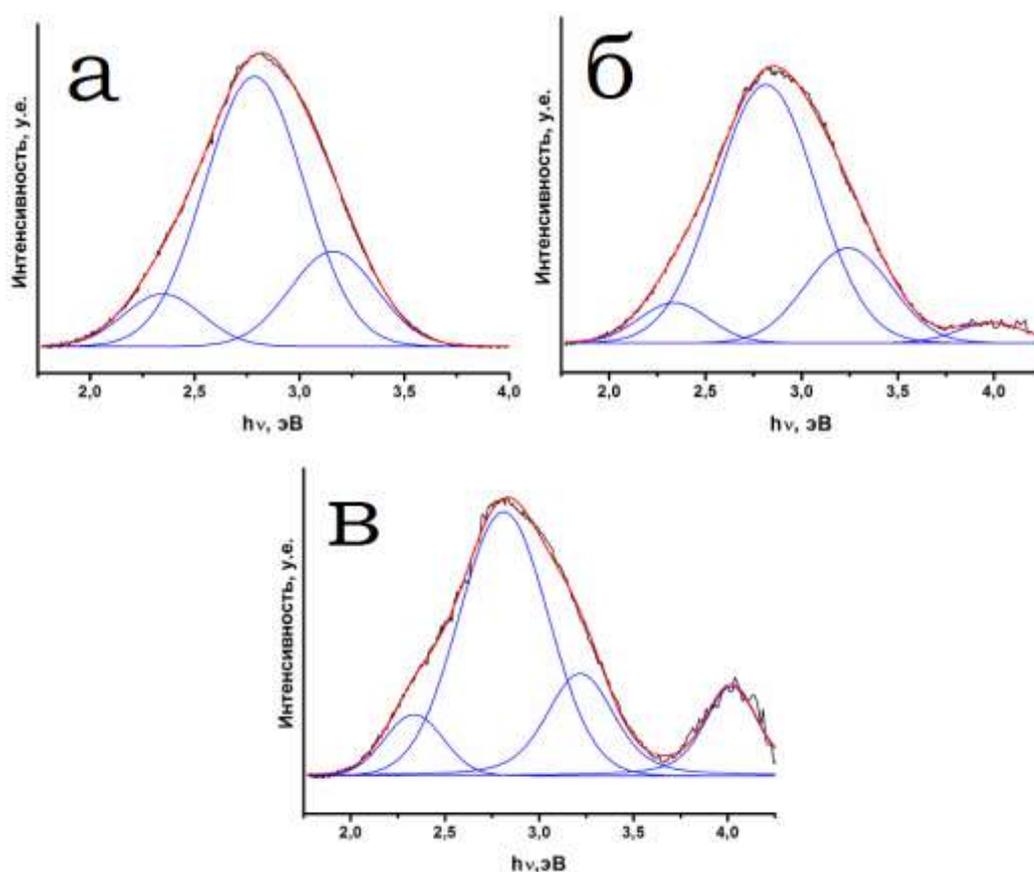


Рисунок 49. Спектр фотолюминесценции образцов $HfGeO_4$, полученных керамическим методом (а) и с применением предварительной механической обработки (б – 30 мин., в – 60 мин.)

Согласно литературным данным, люминесценция в наблюдаемой области может быть с присутствием кислородных вакансий, а также с междуузельными ионами

кислорода, присутствующими в структуре HfGeO_4 [157-159]. Спектры образцов, полученных с использованием предварительной мехактивации и без нее, очень похожи, за исключением того, что в спектрах предварительно мехактивированных образцов начинает проявляться и усиливаться фотолюминесценция с максимумом около 306 нм (4 эВ). Возможно, появление данной полосы связано с люминесценцией возбужденных состояний свободных радикалов гидроксида OH^\cdot [159]. Это свидетельствует об увеличении количества адсорбированных на поверхности германата молекул воды, которая в процессе облучения УФ-источником с длиной волны 240 нм диссоциирует. Снимки образцов при воздействии УФ излучения приведены на рисунке 50.

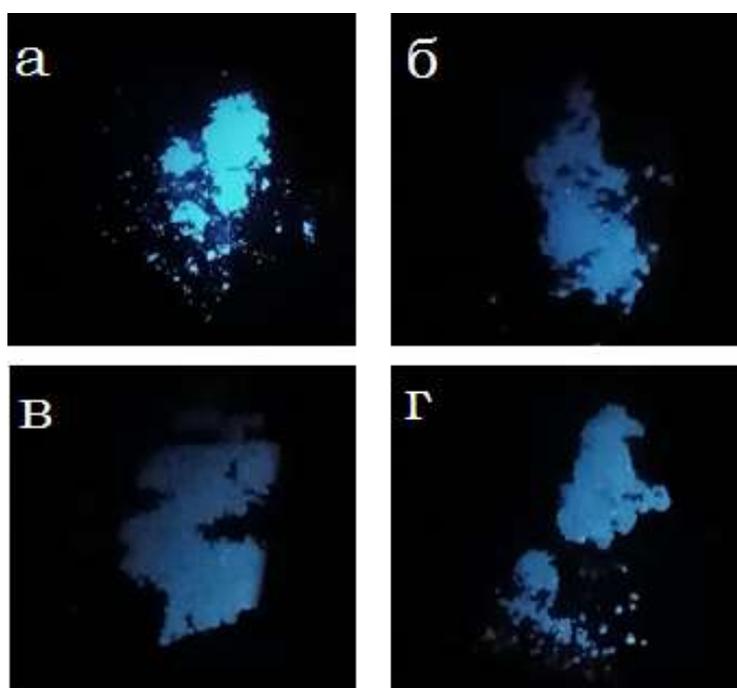


Рисунок 50. Фотолюминесценция порошков HfGeO_4 , полученных методом соосаждения (а), керамическим методом (б) и методом с применением МО оксидов в течение 10 (в) и 30 минут (г).

Следует отметить, что фотолюминесценция с максимумом 440-460 нм проявляется также для HfO_2 [158] и для GeO_2 [160]. Это позволяет предположить, что центры люминесценции, вероятно, имеют одинаковую природу, именно – вакансии и междоузельные ионы кислорода в структуре.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ГЕРМАНАТОВ ГАФНИЯ НА SiC ВОЛОКНАХ

5.1. Свойства волокон с покрытиями на основе германата гафния

Как отмечалось во Введении и Литературном обзоре, германат гафния обладает рядом привлекательных термомеханических свойств, что предполагает его потенциальное применение в высокотемпературных керамических композитах, а именно, в качестве промежуточной фазы (интерфазы) между наполнителем и матрицей, которая способна управлять процессами, происходящими на границе их раздела. Как правило, основной задачей, решаемой интерфазой, является ослабление межкомпонентной связи и придание композиту псевдопластичного характера разрушения. Это достигается за счет локализации матричной трещины в пределах интерфазы. Кроме того, интерфаза должна обладать окислительной устойчивостью, что как раз присуще германату гафния. Наконец, связь интерфейсного покрытия с волокном должна быть достаточно прочной, чтобы не происходило отслоения покрытия на границе «интерфейсное покрытие – волокно» и образования незащищенной поверхности SiC волокна.

Существует несколько принципиальных подходов к дизайну интерфейсной зоны в керамических композитах, ослабляющей связь волокна с матрицей [124]. Прежде всего, это размещение на границе «волокно-матрица» вещества со слоистой структурой, например, пироуглерода, гексагонального нитрида бора, слои которых ориентированы параллельно поверхности волокна. Такие интерфазы, особенно пироуглерод, демонстрируют наилучшее механическое поведение благодаря очень слабой связи между слоями, но не удовлетворяют критерию окислительной устойчивости. Второй подход заключается в замене вещества со слоистой структурой на многослойную структуру, в которой существуют также слабые связи между слоями. Это могут быть два разных вещества, например, пироуглерод и SiC, или слои из одного и того же вещества, но полученные таким образом, что связь между отдельными слоями достаточно ослаблена. Третий подход к дизайну интерфазы, который разрабатывался, в частности, применительно к оксид/оксидным композитам, основан на использовании таких соединений, которые не образуют с подложкой (алюмоксидным волокном) прочной химической связи. В таких системах отклонение матричной трещины может

происходить на границе «интерфаза – волокно». К сожалению, этот подход не применим для SiC/SiC_f композитов, так как в этом случае поверхность волокна не будет защищенной от воздействия окислительной среды. Следует отметить, что в процессе изучения возможностей монацита LaPO_4 как «слабой» интерфазы было обнаружено, что он может деформироваться под действием приложенных напряжений через механизмы двойникования и др. Обнаружение этого свойства привело к активизации исследований с другими соединениями, которые имеют слоистую структуру и в которых заложен внутренний потенциал к деформированию.

Приступая к исследованию германата гафния как интерфазы, мы принимали во внимание несколько путей реализации возможностей этого соединения, а именно, (i) шеелитоподобную структуру, которая благодаря слоистости могла бы обеспечить собственный механизм торможения матричных трещин, подобно тому, как это делает монацит LaPO_4 ; (ii) многослойное устройство интерфазы через многократное осаждение слоев из германата гафния, слабо связанных друг с другом. Второй механизм представляется более привлекательным, потому что позволяет хорошо контролируемым способом обеспечить необходимую «слабость» интерфазы, например, через формирование определенного числа слоев.

5.1.1. Морфология и фазовый состав покрытий на SiC волокне

Как было отмечено в разделе 3.3, для приготовления водных пленкообразующих золь германатов гафния на первой стадии были синтезированы гидратированные формы оксидов методом соосаждения. Затем отфильтрованный и промытый осадок подвергался ультразвуковому диспергированию в водной среде (рис. 51).

Полученные таким способом золи демонстрируют различные свойства в зависимости от концентрации. Золи пониженной концентрации сохраняют прозрачность в течение определенного времени. Увеличение концентрации золя приводит к опалесценции и помутнению (рис. 52). Такое поведение обусловлено тем, что размер стабильных гидратированных частиц, образующихся при ультразвуковой обработке гелей, непосредственно зависит от их концентрации, так как образование стабильного коллоидного раствора или золя возможно лишь при определенном размере его частиц. Так, частицы меньше указанного размера будут коагулировать до более крупных

частиц, а частицы, превышающие этот размер, не смогут образовать стабильную коллоидную систему и будут выделяться в отдельную фазу, как правило, в виде осадка.



Рисунок 51. Гидратированные формы оксидов гафния и германия до (слева) и после ультразвукового диспергирования (0,1 М) (справа).



Рисунок 52. Золи германата гафния концентрации 0.04 (слева) и 0.1 М (справа).

Для получения количественной характеристики устойчивости зольей было измерено светопропускание для зольей различных концентраций в зависимости от времени хранения. Из рисунка 53 видно, что золи германата гафния сохраняют устойчивость, по меньшей мере, в течение двух недель. Отсюда следует, что для

обеспечения воспроизводимых результатов по нанесению покрытий на волокна золи можно использовать в течение достаточно длительного времени.

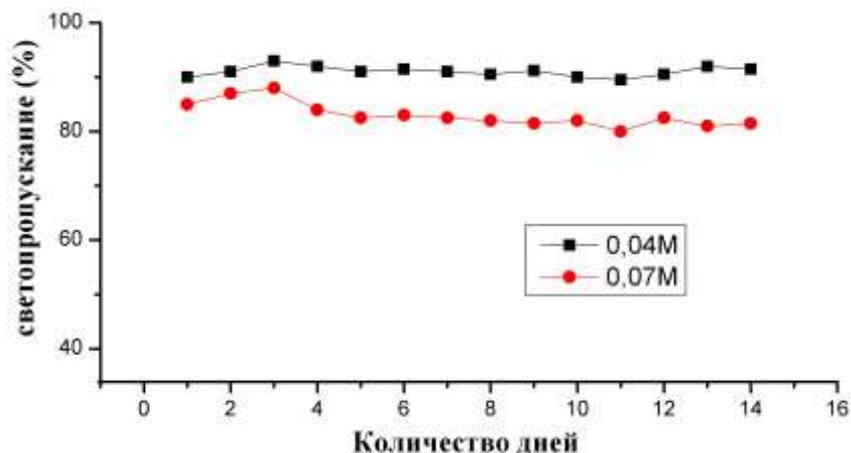


Рисунок 53. Зависимость светопропускания от времени хранения для золь различной концентрации.

На рисунке 54 приведены электронно-микроскопические снимки исходного волокна без термообработки и с пятикратным прогревом при 1000°C . По изображениям видно, что исходное волокно представляет собой гладкую подложку без внешних признаков дефектности. Пятикратный прогрев до предельной для данной марки волокна эксплуатационной температуры 1000°C не вызывает каких-либо визуальных изменений в виде растрескиваний, нарушения однородности рельефа и т.п.

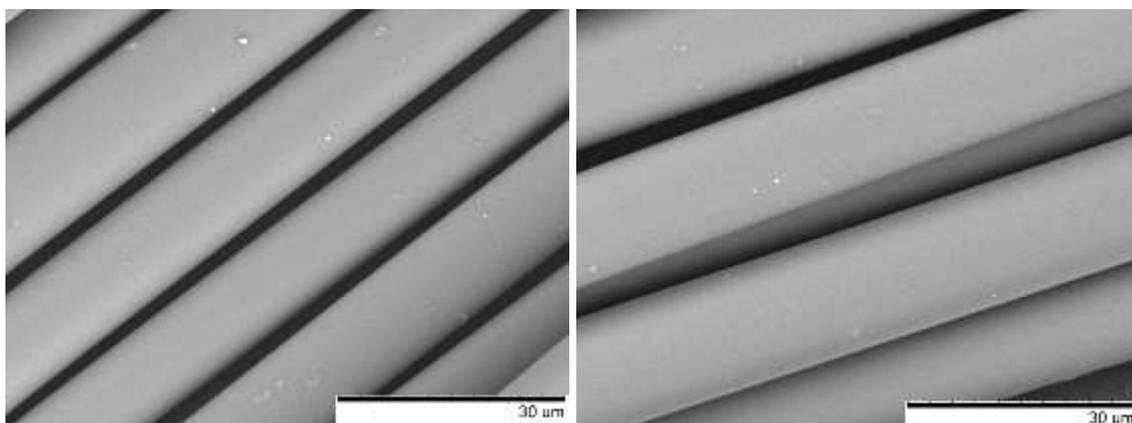


Рисунок 54. СЭМ снимки поверхности SiC волокон без прогрева (слева) и с пятикратным прогревом при 1000°C (справа).

Зависимость морфологии покрытия от концентрации исходного золя подтверждается электронно-микроскопическими снимками волокон с покрытиями. На СЭМ снимках представлено волокно с одним слоем покрытия HfGeO_4 (рис. 55 а), полученным из золя с низкой концентрацией – 0.04 М.

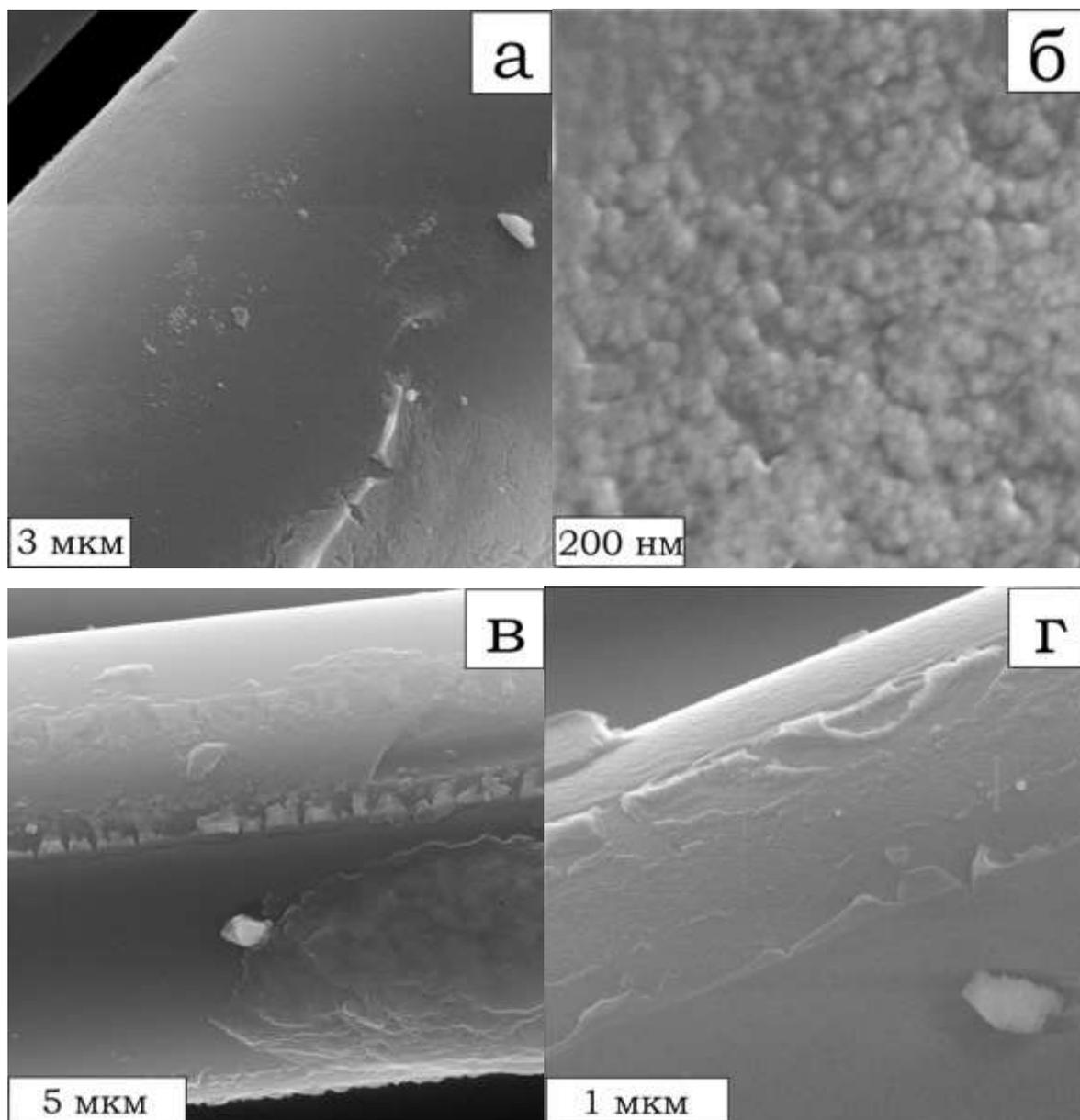


Рисунок 55. Электронно-микроскопические снимки SiC волокон с однослойным HfGeO_4 покрытием, полученным из золь с различной концентрацией: а, б – 0.04; в – 0.07; г – 0.1М.

В целом, покрытие достаточно однородно по всей длине волокна, не наблюдается связывания волокон между собой посредством покрытия, а также каких-либо крупных включений. Практически отсутствуют «мостики» между волокнами. Покрытие состоит из частиц округлой формы, оценка размеров частиц указывает на достаточно однородное распределение их по размерам. Средний размер частиц в покрытии, оцененный по данным СЭМ, составляет 20-30 нм. Возрастание концентрации исходного золя приводит к увеличению количества протяженных дефектов на поверхности волокон (рис. 55 б). Анализ снимка показывает, что в покрытии имеются стеклообразные области, причем изображение покрытия во вторичных электронах указывает на некоторую неоднородность распределения элементов (гафний и германий) в этих областях. Анализ большого числа снимков показывает, что еще большая концентрация золя, используемого для нанесения покрытия, приводит к образованию еще большего числа поверхностных дефектов (рис. 55 в, г). Средняя толщина покрытия, определенная по СЭМ снимкам торцевой части волокон, составляет не более 150 нм для однослойного покрытия, полученного из золя 0.04 М.

На рисунке 56 представлены СЭМ снимки волокон с 3-х слойными покрытиями, полученными из золь с различными концентрациями. Как видно из рисунка 56 а, б, нанесение многослойных покрытий даже из сильно разбавленных золь приводит к нарушению целостности покрытия, растрескиванию, особенно в «мостиках». Другим важным наблюдением является увеличение размера частиц в покрытии, по сравнению с тем, который наблюдается для однослойного покрытия, полученного из золя с той же концентрацией. По-видимому, при каждой последующей обработке волокна золь происходит рост частиц предыдущего слоя, а не появление новых центров кристаллизации внутри слоя. В этом проявляется отличие рассматриваемой системы от многослойной ZrO_2 интерфазы [116], для которой наблюдалось заметное отслоение слоев внутри интерфазы. На некоторых участках волокон с многослойными (3 и более) покрытиями было обнаружено частичное отслоение наружных слоев покрытия. Это отслоение, скорее всего, связано не со слабой связью между слоями (хотя этот процесс тоже может вносить свой вклад), а с возникновением механических напряжений на сильно неоднородных участках поверхности волокон.

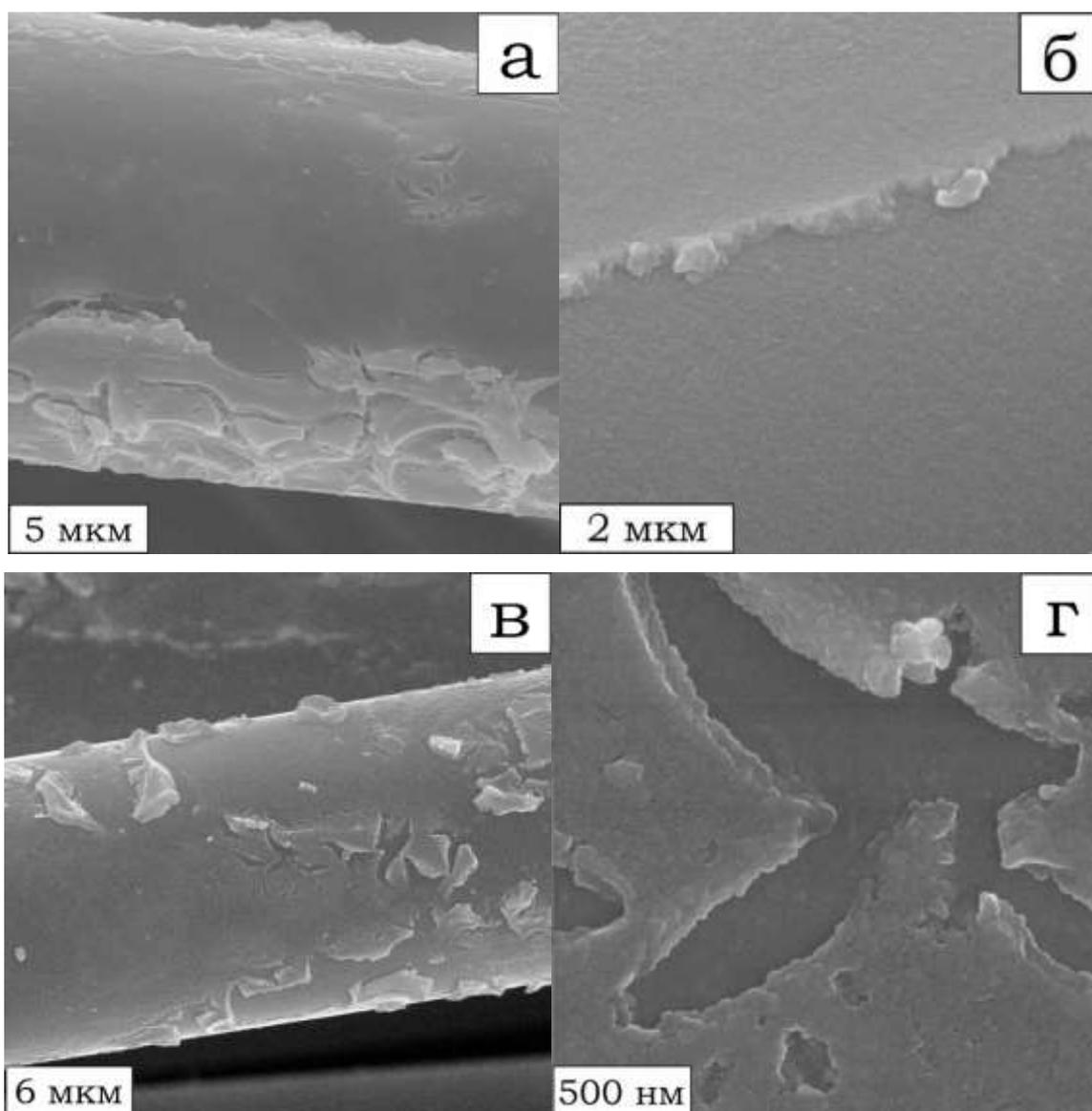


Рисунок 56 – СЭМ снимки трехслойных покрытий германата гафния, полученных из золь с различными концентрациями: а, б – 0.04; в – 0.07; г – 0.1 М.

Рассмотрение сечения слоя покрытия указывает на то, что частицы, составляющие этот слой округлые, их расположение в слое неупорядоченное, в отличие, например, от уже упомянутой многослойной ZrO_2 интерфазы, каждый слой которой состоял из вытянутых частиц, располагающихся перпендикулярно поверхности волокна. Толщина покрытий при этом колеблется от 200 до 350 нм в зависимости от количества наносимых слоев (2, 3, или 4 слоя).

Как уже упоминалось, на поверхности некоторых модифицированных волокон было отмечено образование поверхностных дефектов - «мостиков» - между отдельными

филаментами. На рисунке 57 схематично представлена последовательность образования наблюдаемых «мостиков». Оптимизация свойств золя (например, добавление поверхностно-активного агента, осаждение из свежеприготовленного золя, поиск оптимальной концентрации золя) позволяют получать более однородные покрытия с минимальным количеством таких мостиков. Следует отметить, что нанесение многослойных покрытий приводит к постепенному накоплению более крупных поверхностных дефектов, так как возникшие в первом слое дефекты служат центрами кристаллизации в последующих слоях.



Рисунок 57. Схема образования наростов на SiC волокнах с покрытием.

Опасность образования поверхностных дефектов, особенно крупных, заключается в том, что они могут служить инициаторами разрушения филаментов при более низких нагрузках, тем самым, приводя к понижению прочности волокна и снижению его функции как армирующего наполнителя, поэтому минимизация количества поверхностных дефектов является первостепенной задачей.

Установлено, что растрескивание покрытия и его отслаивание от поверхности волокна происходит преимущественно на участках, где толщина покрытия максимальна и составляет более 300 нм. Таким образом, для получения более толстых и одновременно однородных покрытий нежелательно использовать золь с концентрацией более 0,1 моль/л. Соответственно, для получения более толстых покрытий необходимо использовать повторение операции нанесения для получения многослойного покрытия так, чтобы толщина слоя не превышала 300 нм.

С учетом полученных данных было решено разработать методику оптимизации прекурсора для нанесения покрытий более высокого качества с применением поверхностного агента к золью оптимальной концентрации (0,1 моль/л). На рисунке 58 представлены СЭМ снимки волокон с покрытиями из германата гафния, полученными

из золь с добавлением (полиэтиленгликоля) ПЭГ. Видно, что введение ПЭГ до ультразвуковой обработки (рис. 58 а) приводит к снижению однородности покрытий и появлению крупных включений частиц размером до 500 нм. Это явление можно объяснить тем, что крупные молекулы ПЭГ стимулируют агрегацию формирующихся частиц золя при ультразвуковой обработке, когда подвижность таких частиц максимальна. В случае введения ПЭГ после ультразвуковой обработки, когда частицы золя уже сформированы и стабильны, молекулы ПЭГ, по-видимому, концентрируются на поверхности частиц золя и влияют только на взаимодействие между поверхностями сформированных частиц, что приводит к снижению вязкости. Данное предположение подтверждается морфологией покрытий, полученных из данных золь (рис. 58 б), которые свидетельствуют о более высокой однородности получаемых покрытий и низкой дефектности.

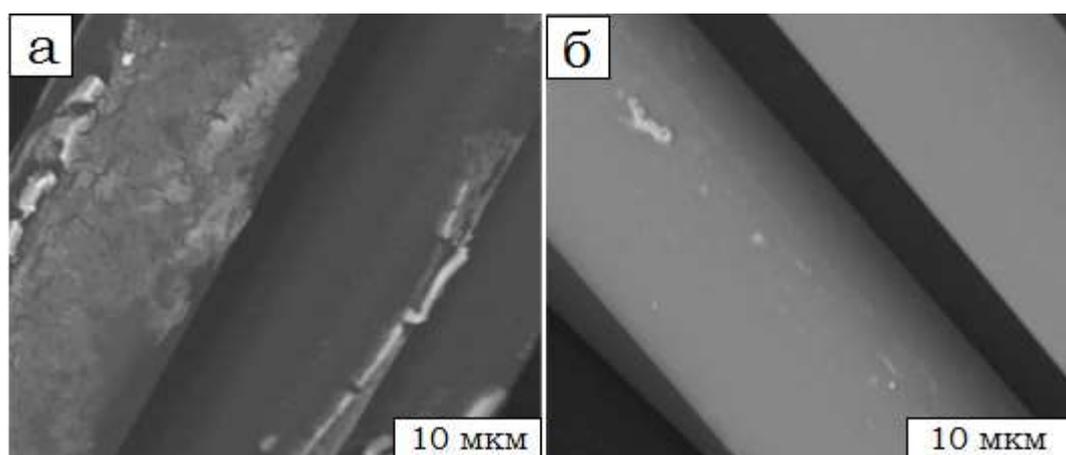


Рисунок 58. СЭМ снимки SiC волокон с покрытиями, полученными из золь с добавлением ПЭГ до (а) и после (б) ультразвуковой обработки.

Более наглядно влияние добавления поверхностного агента на пленкообразующие свойства золь можно представить снимками СЭМ пленок из германата гафния на плоской подложке, представляющей собой пластины из оптического кварца (рис. 59). Как видно из снимков, покрытие на пластинах вследствие высокой усадки подвержено сильному растрескиванию (рис. 59, слева) в отличие от покрытия, полученного из золя с добавлением ПЭГ. Эффект от добавления ПЭГ сохраняется даже при нанесении

многослойных покрытий (рис. 60). Толщина при этом составляет для однослойных покрытий примерно 50 нм. Каждый последующий слой примерно 20 нм.

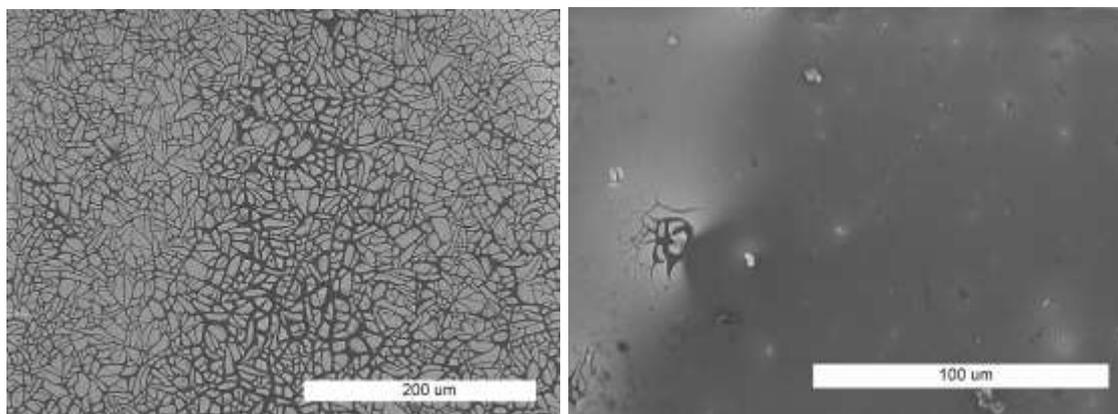


Рисунок 59. СЭМ снимки SiO_2 пластин с однослойным покрытием, полученным из золь (0,1 М) без добавления (слева) и с добавлением ПЭГ (справа).

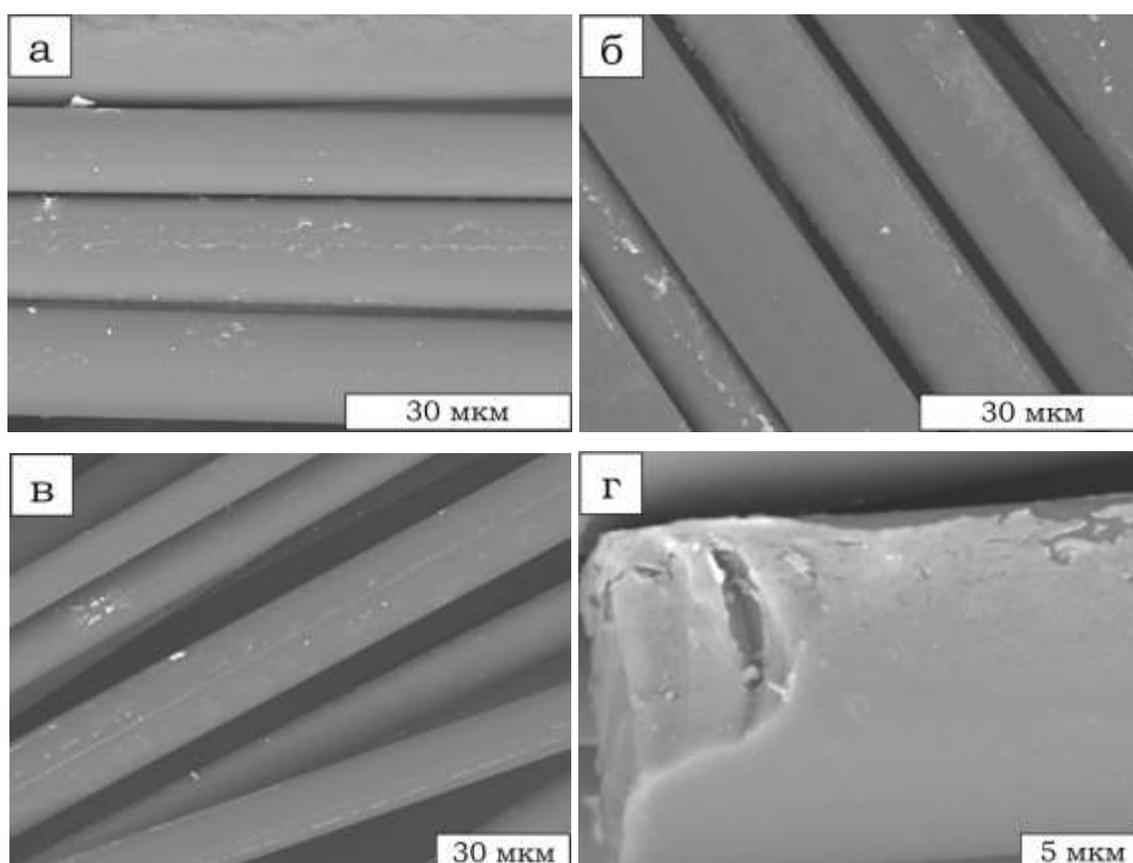


Рисунок 60. СЭМ снимки волокон с 1 (а), 3 (б) и 5 (в, г) слоями покрытия HfGeO_4 , полученных из золь с добавлением ПЭГ

Таким образом, представленные данные электронно-микроскопического анализа показывают, что свойствами покрытий – толщиной, размером частиц, образующих покрытие, свойства рельефа (равномерность) – можно управлять, меняя параметры исходного золя, в первую очередь, его концентрацию и вязкость.

Для изучения состава формируемых покрытий были привлечены методы элементного и рентгенофазового анализа. Энерго-дисперсионный спектр волокна с 3 слоями покрытия приведен на рисунке 61. На спектре присутствуют интенсивные сигналы кремния, гафния и германия, а также на некоторых спектрах присутствуют слабые сигналы хлора. Сигналы хлора появляются ввиду использования хлорсодержащего клея для закрепления образцов при СЭМ анализе. Таким образом, данные энерго-дисперсионной спектроскопии подтверждают наличие гафния и германия в покрытии.

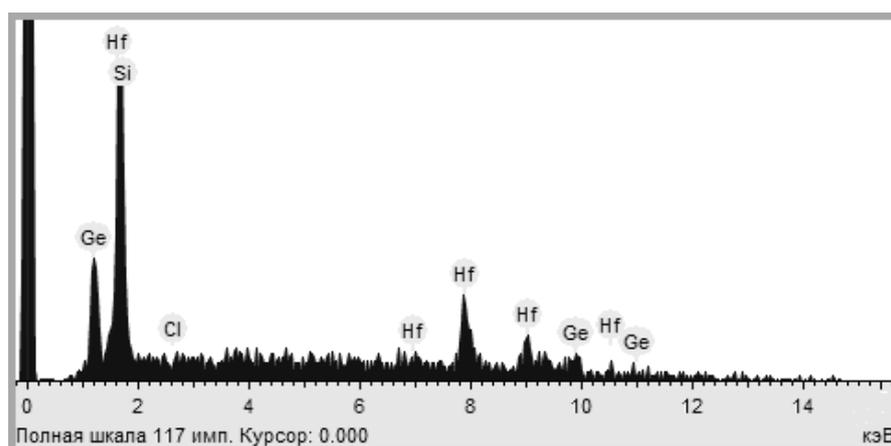


Рисунок 61. ЭДС-спектры волокна с 3 слоями покрытия из золя концентрации 0.1М.

Методом рентгенофазового анализа был изучен фазовый состав волокон с покрытиями из германата гафния. На полученных рентгенограммах (рис. 62), наряду с сильно уширенными рефлексами, принадлежащими фазе β -карбида кремния, присутствует ряд слабых рефлексов, соответствующих германату гафния HfGeO_4 . Кроме основных фаз, присутствует также незначительное количество HfO_2 . Этот факт указывает на отклонение состава покрытий относительно состава пленкообразующих золь в сторону уменьшения содержания GeO_2 . Этот результат может быть обусловлен

характером взаимодействия гидратированного оксида германия с волокном Nicalon, на поверхности которого, согласно данным [161], присутствует наноразмерный слой SiO_2 . Взаимодействие GeO_2 с SiO_2 с образованием твердого раствора приводит к отклонению соотношения компонентов покрытия от стехиометрического [162]. Как следствие, в покрытии, полученном из гидратированного золя $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$, присутствует небольшое количество фазы моноклинного диоксида гафния.

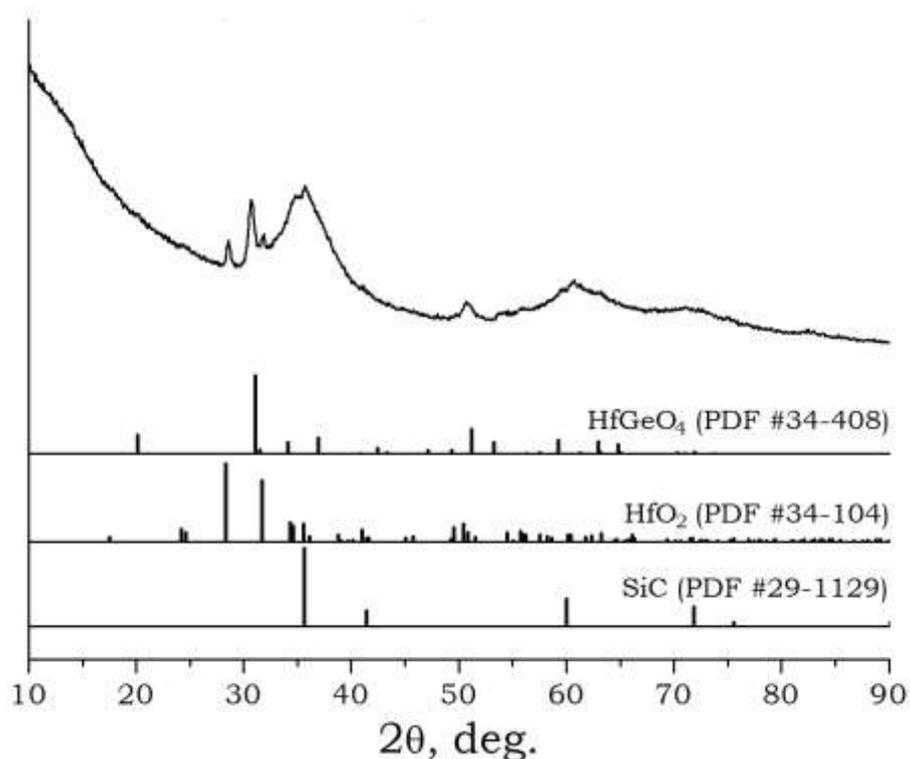


Рисунок 62. Рентгенограмма волокна с покрытиями из HfGeO_4 .

Замечено, что подобное отклонение состава интерфейсных покрытий, формирующихся золь-гель методом на волокнах, наблюдалось и в других работах [117, 118]. Так, исследование покрытий из фосфата лантана LaPO_4 на алюмооксидных микроволокнах показало, что его состав отличается от стехиометрического, и наряду с фазой монацита в покрытии присутствует фосфат алюминия – продукт взаимодействия компонентов покрытия с Al_2O_3 .

Таким образом, представленные в данном разделе данные демонстрируют эффективность золь-гель метода для нанесения покрытий из тугоплавких соединений,

таких как германат гафния на подложки сложной геометрической формы – пучок, состоящий из нескольких сотен микроволокон.

5.1.2. Разрывная прочность модифицированных волокон

Статистическая оценка прочностных характеристик как исходных, так и модифицированных волокон проводилась с помощью статистики Вейбулла. Для определения характеристической прочности была измерена разрывная прочность 100 - 150 отдельных филаментов для каждого типа волокна. Результаты испытаний были построены в логарифмических координатах зависимости вероятности разрушения от прочности отдельных филаментов (рис. 63).

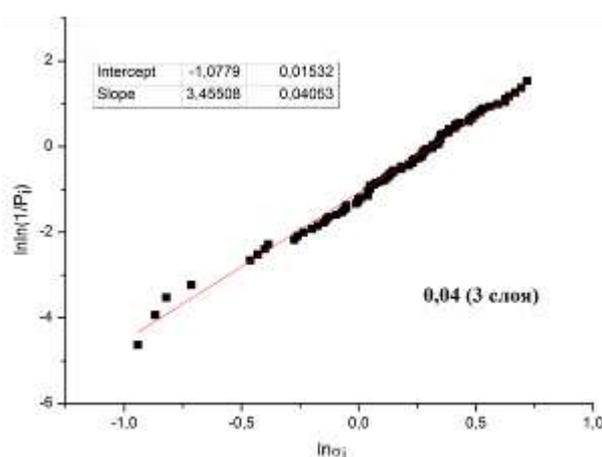


Рисунок 63. Зависимость разрывной прочности волокна от вероятности разрушения (в логарифмических координатах).

С использованием линейной аппроксимации вычислялись параметры распределения Вейбулла (характеристическая прочность и модуль Вейбулла). Характеристическая прочность соответствует прочности, при которой 63.2% волокон разрушено. Модуль Вейбулла характеризует ширину распределения – он тем больше, чем уже распределение. Если экспериментальные данные хорошо описываются уравнением одной прямой, это означает, что разрушение волокна управляется дефектами одного и того же типа. Это могут быть, например, внутренние или поверхностные дефекты (одномодальное распределением Вейбулла). Если экспериментальные данные наилучшим образом описываются двумя прямыми с разным наклоном, то разрушение волокна контролируется двумя типами дефектов (бимодальное

распределение Вейбулла). Такими дефектами могут быть, например, внутренние поры в волокне и поверхностные неоднородности. Отметим, что для всех типов волокон (как без покрытия, так и с различными типами покрытий), исследованных в данной работе, зависимости вероятностей разрушения от разрывной прочности, хорошо описываются одномодальным распределением Вейбулла.

Полученные данные демонстрируют, что разрывная прочность волокна без покрытия, но прошедшего термообработку в условиях, аналогичных условиям нанесения покрытия (1000°C), снижается на $\sim 40\text{-}50\%$ по сравнению с исходным необработанным волокном. Этот результат согласуется с литературными данными [163].

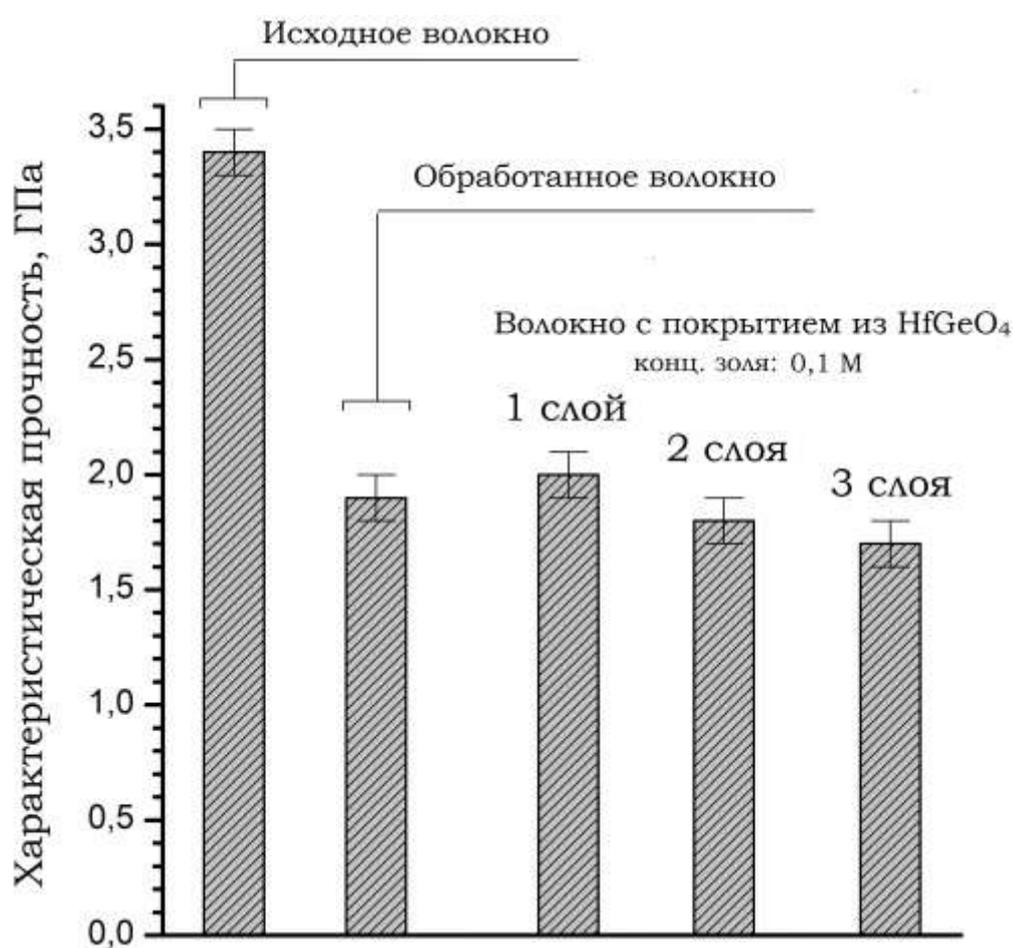


Рисунок 64. Усредненные значения характеристической прочности немодифицированного и различных типов модифицированного при 1000°C волокна.

Механические испытания модифицированных волокон и расчет их характеристической прочности показали, что при нанесении покрытия (температура

термообработки покрытий 1000°C) значение прочности снижается в среднем на 5-10% по сравнению с волокном без покрытия, прошедшего термообработку при той же температуре. Анализ полученных данных показывает, что наиболее значительное снижение прочности волокна при нанесении покрытия связано, в первую очередь, с процессами микроструктурной эволюции, происходящими в самом волокне при его термообработке. Прочность волокон очень слабо зависит от количества слоев в покрытии и от концентрации золя для *данной* (1000°C) температуры нанесения покрытий. В работе [163] было показано, что при термообработке коммерческого SiC волокна марки Nicalon возможно протекание различных процессов, приводящих к перестройке микроструктуры – укрупнение зерна, образование пор за счет газовыделения. Рекомендуемая производителем температура использования волокна марки Nicalon – 920°C . Учитывая температуру кристаллизации германата гафния, полученного золь-гель методом по данным работы [72] и результатам из п 3.3.1, нанесение покрытий на SiC подложки может быть проведено при более низкой температуре, например, 900°C , что позволит снизить степень деградации механической прочности волокон.

Действительно, механические испытания волокон с покрытиями, полученными при 900°C , показали, что средняя характеристическая прочность модифицированных волокон практически сравнима с данными для исходных необработанных волокон (рис. 65). Для большей наглядности на некоторых диаграммах были отмечены области (сплошной серый цвет), в которых находятся значения среднестатистической разрывной прочности волокон, покрытия на которых были получены из золь-гелей одинаковой концентрации (0.1 M), но обработанных при 1000°C (данные из рис. 64).

Таким образом, в проделанной работе производился постоянный контроль механической прочности модифицированного волокна, и методика синтеза была скорректирована для получения оптимальных результатов.

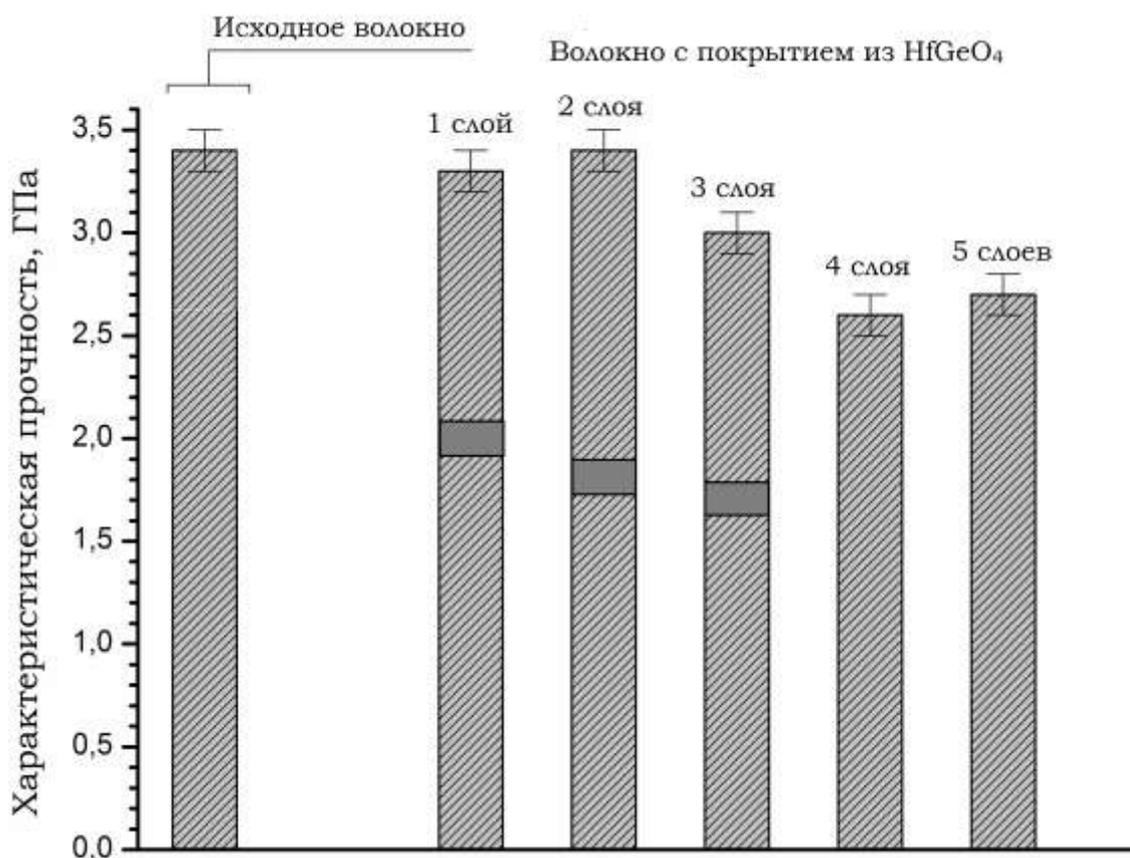


Рисунок 65. Усредненные значения характеристической прочности немодифицированного и различных типов модифицированного при 900°C волокна. Покрытия получены из золь с концентрацией 0.1 М.

5.2. Влияние покрытия на волокне на характер взаимодействия на границе «волокно-матрица» в модельных SiC/SiC_f композитах

На рисунке 66 представлены СЭМ снимки поверхностей излома мини-композитов, армированных исходными и модифицированными (однослойное покрытие) волокнами.

По данным электронной микроскопии, поверхности излома имеют слаборазветвленную структуру, не наблюдается вытягивания волокон из матрицы и отклонения трещин на границе матрица/волокно, что свидетельствует о прочной связи между волокном и матрицей и хрупком характере разрушения таких композитов. Аналогичная картина наблюдается и после введения одного слоя покрытия из HfGeO₄. Причиной прочной связи покрытия с матрицей, возможно, является те морфологические особенности, которые мы наблюдали для однослойного покрытия – стеклообразные

области, отсутствие организованной структуры покрытия, например, столбчатой структуры, как это ранее наблюдалось для интерфазы из диоксида циркония [116].

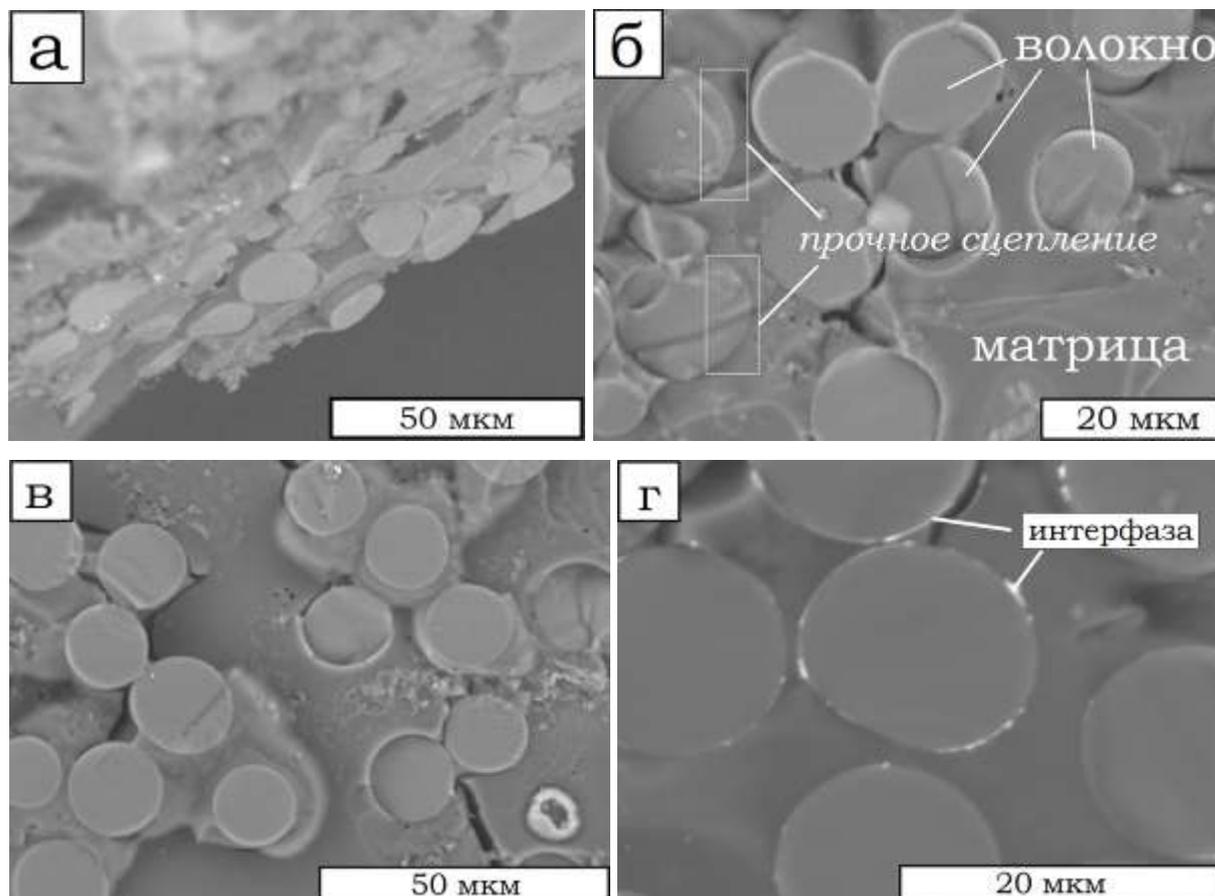


Рисунок 66. Поверхности излома SiC/SiC_f композитов без интерфазы (а, б) и с одним слоем покрытия из HfGeO_4 (в, г).

На снимках поверхностей излома композитов, армированных волокном с четырехслойным покрытием (рис. 67), наблюдаются характерные для псевдопластичного типа разрушения признаки: сложная разветвленная структура поверхности, возникающая как результат отслоения волокон от матрицы и их вытягивания из матрицы.

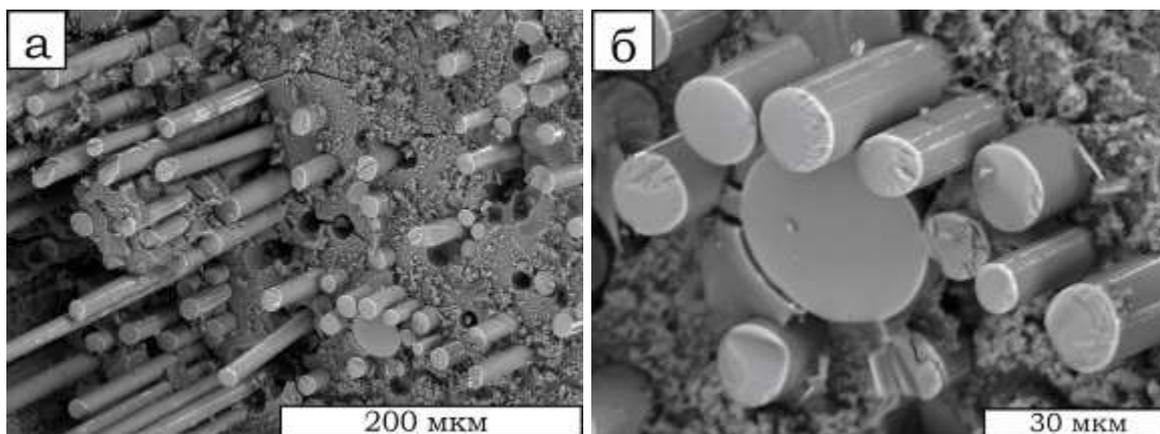


Рисунок 67. Поверхности излома SiC/SiC_f композитов с 4-слойной интерфазой из HfGeO_4 , полученной из золь с высокой концентрацией.

Обзор нескольких снимком изломов волокна с одним слоем покрытия показал, что отделение волокна от матрицы происходит всегда таким образом, что покрытие остается на поверхности волокна. Анализ поверхности отпечатков волокон на матрице методом ЭДС показал, что на спектре присутствуют интенсивные сигналы кремния, в то время как на поверхности волокон обнаружены интенсивные сигналы от гафния, германия и кремния. В случае излома композитов, армированных волокнами с двумя и более слоями покрытий, интерфаза обнаруживаются как на поверхности волокон (рис. 68 г), так и матрицы (рис. 68 б, в). Таким образом, можно подтвердить, что многослойная интерфаза более прочно связывается с волокном, чем с матрицей, при этом имеет относительно слабую внутреннюю связь между слоями. Это подразумевает, что увеличение слоев в интерфазе может способствовать ослаблению прочности связи волокна с матрицей и напряжения сдвига вдоль его направления.

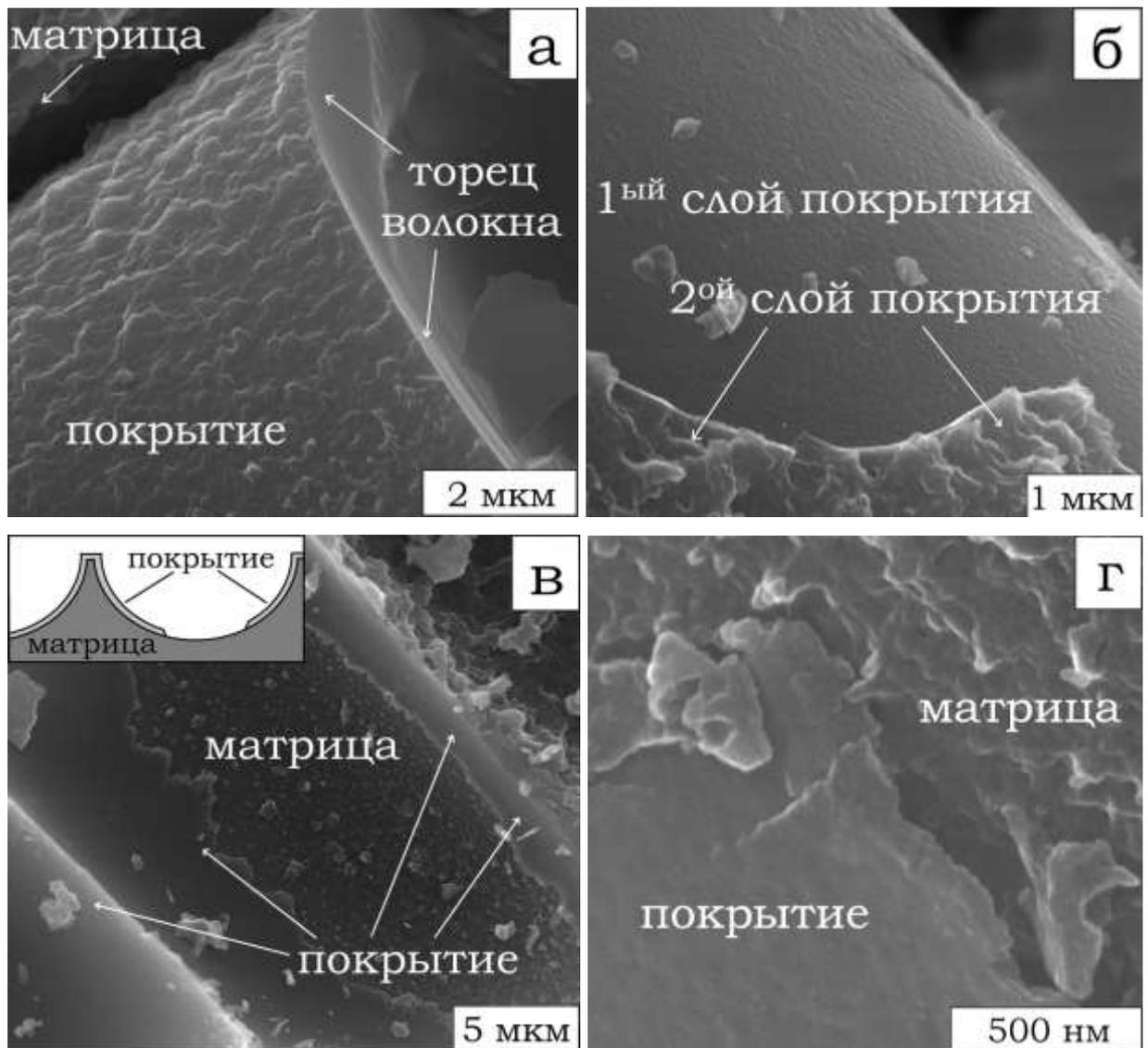


Рисунок 68. Поверхности излома композитов вдоль направлений волокон с одним (а) и двумя (б, в, г) слоями покрытия.

Оценки прочности связи волокна с матрицей была проведена в соответствии с методом, описанным в работах [15, 133, 134] (описание методики испытаний приведено в разделе 2.3.4.). Результаты расчета среднего напряжения сдвига волокон в зависимости от количества слоев интерфазы HfGeO_4 представлены на рисунке 69.

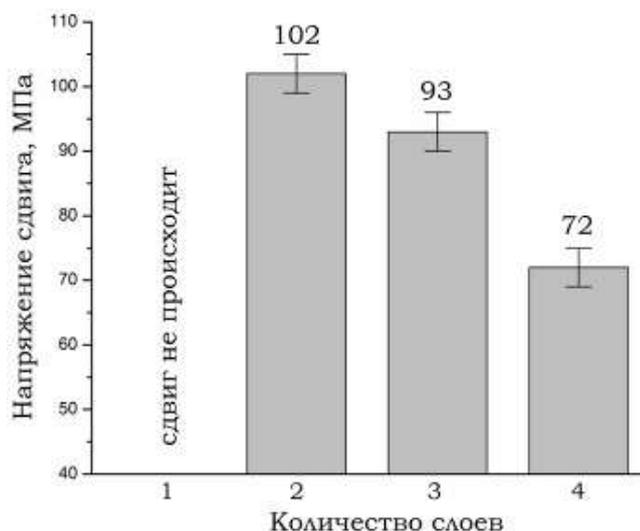


Рисунок 69. Зависимость напряжения сдвига волокна от количества слоев в интерфазе на основе HfGeO_4 .

Индентирование композитов, армированных волокнами без интерфейсного покрытия, показало, что сдвиг волокон не происходит даже при использовании максимально допустимой нагрузки индентора, но происходит растрескивание волокна, причем трещины преодолевают границу волокно/матрица без отклонения от первоначального направления (рисунок 70 б). Для композитов с двух-, трех- и четырехслойной интерфазой такой сдвиг происходит (рисунок 70 в, г), причем значения напряжения сдвига волокна снижаются с увеличением количества слоев интерфазы (рис. 69).

Таким образом, представленные в настоящей главе результаты позволяют сделать заключение, что снижение напряжения сдвига в SiC/SiC_f миникомпозитах с многослойной интерфазой HfGeO_4 , состоящей из нескольких слоев одного и того же материала, обусловлено относительно слабой межслоевой связью, а не собственными внутренними механизмами (слоистая структура типа шеелита).

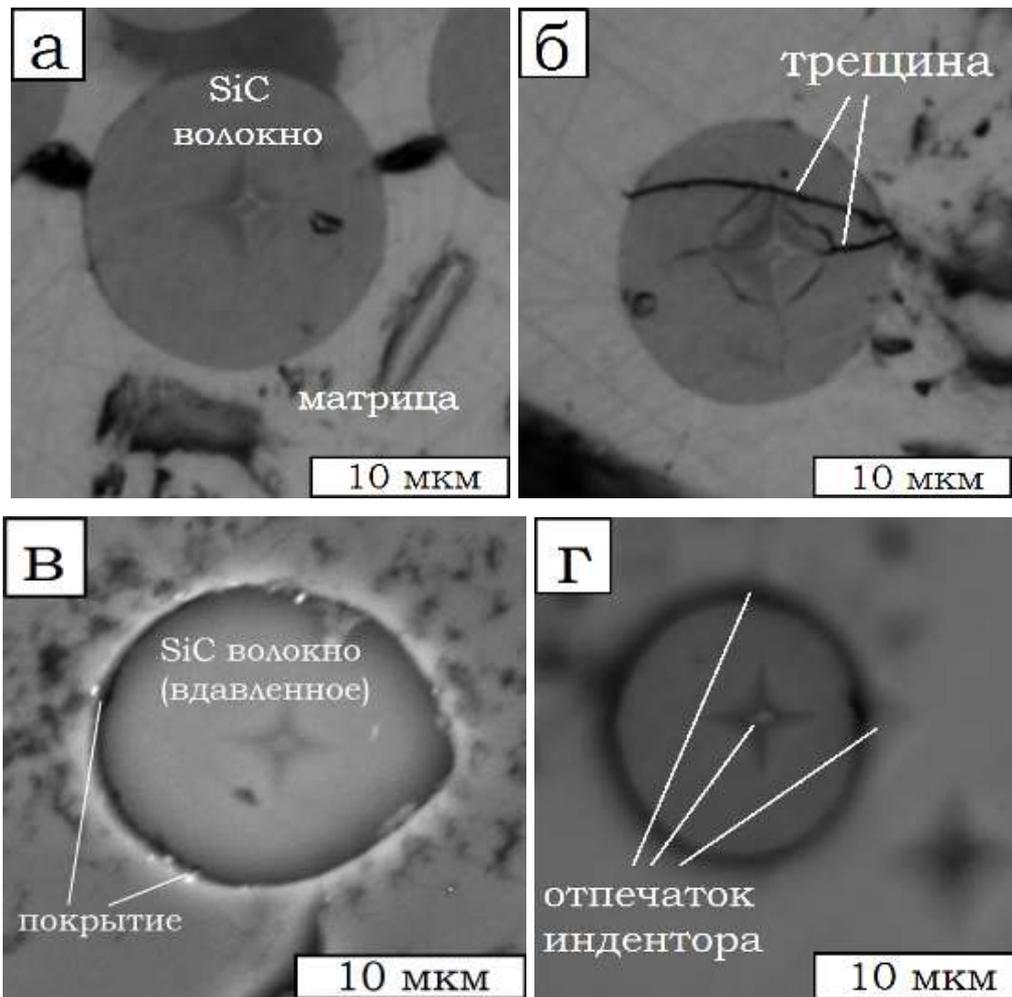


Рисунок 70. СЭМ снимки композитов без интерфазы (а, б), с трехслойной (в) и четырехслойной (г) интерфазой после микроиндентирования.

Результаты, представленные в Главе 5, опубликованы в работах [164, 165].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты по комплексному физико-химическому исследованию германатов гафния свидетельствуют об уникальных свойствах данных соединений и перспективности их использования в различных приложениях, связанных, прежде всего, с областью высокотемпературного материаловедения.

В настоящей работе значительное внимание было уделено разработке подходов к получению германатов гафния в виде порошков - совершенствованию уже известных методов и разработке новых. Классический подход, основанный на прямом взаимодействии оксидов гафния и германия, не позволил получить в разумное время однофазные продукты даже при температурах, при которых диоксид германия находится в жидком состоянии. Предложенный нами подход, заключающийся в использовании предварительной механической обработки смесей диоксидов германия и гафния, привел к получению германата гафния с большим, почти 100% -м выходом продукта (HfGeO_4) за более короткие времена, чем те, которые использовались в классическом подходе. Увеличение площади контактов частиц оксидов, возникающее на стадии интенсивного перемешивания и дробления частиц до субмикронного уровня, их прочное сцепление между собой уже на стадии перемешивания, а также более полная аморфизация диоксида германия – вот те основные факторы, которые способствовали ускорению реакции. Выявление основных факторов позволило нам сделать следующий шаг и предположить, что смешение компонентов на молекулярном уровне еще в большей степени может ускорить образование германатов. Действительно, с помощью метода соосаждения удалось получить однофазные германаты гафния составов HfGeO_4 и Hf_3GeO_8 . Исследование фазообразования в системе $\text{HfO}_2 - \text{GeO}_2$ показало, что образующиеся фазы германатов имеют стехиометрический состав, и диоксид германия не растворяется в диоксиде гафния, что кардинально отличает систему $\text{HfO}_2 - \text{GeO}_2$ от ее ближайшего аналога – $\text{ZrO}_2\text{-GeO}_2$.

Полученные в настоящей работе результаты выявили зависимость морфологии, микроструктуры и даже некоторых функциональных свойств германатов от способа их получения. Было показано, что порошки германата гафния проявляют фото- и рентгенолюминесцентные свойства, что может быть использовано при разработке материалов для рентгенографии, флуоресцирующих чернил, а также композитов,

наполненных флуоресцирующими частицами. Преимущества германата гафния перед разрабатываемыми в настоящее время материалами (*Carbon*, doi: 10.1016/j.carbon.2017.03.023) очевидны – германат гафния окислительно-устойчивое и термически стабильное соединение, а значит, температурный диапазон использования материалов на основе германата гафния будет гораздо шире.

В настоящей работе впервые была изучена термическая стабильность германата гафния состава HfGeO_4 и было установлено, что он разлагается при температуре выше 1800°C . Это открывает перспективы использования германатов в качестве компонентов высоко- и сверхвысокотемпературных материалов и покрытий.

Впервые нами был предложен подход для синтеза германата состава HfGeO_4 в виде тонких пленок, причем на специфических подложках – карбидокремниевых волокнах микронного диаметра. Исследование влияния такого покрытия на процессы, происходящие на границе «SiC волокно – SiC матрица» выявило возможность регулировать эти свойства и, значит, управлять механическим поведением композита. Учитывая высокую радиационную стойкость соединений гафния, можно рассматривать SiC/SiC_f композиты с интерфазой на основе германатов гафния как новый класс радиационно-устойчивых материалов для ядерных реакторов.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые подходы и усовершенствованы известные методы синтеза порошков германатов гафния. Изучено прямое взаимодействие диоксидов гафния и германия с содержанием диоксида германия в смеси от 5 до 75% (мол.) с шагом в 5% (мол.). Показано, что взаимодействие диоксидов происходит при температурах выше температуры плавления GeO_2 с образованием фаз германатов гафния стехиометрического состава. Для исследованного временного интервала образуется преимущественно германат состава HfGeO_4 , образование Hf_3GeO_8 затруднено из-за диффузионных ограничений.

2. Впервые предложен подход, заключающийся в использовании предварительной механической обработки смесей диоксидов германия и гафния, который приводит к получению германата гафния с большим, близким к 100% выходом продукта (HfGeO_4) за короткие времена. Увеличение площади контактов частиц оксидов, возникающее на стадии интенсивного перемешивания и дробления частиц до субмикронного уровня, их прочное сцепление между собой, а также аморфизация диоксида германия способствуют ускорению реакции. Показано, что температура образования германатов смещается на 200°C в низкотемпературную область по сравнению с методом прямого взаимодействия.

3. Разработан низкотемпературный способ синтеза германатов состава HfGeO_4 и Hf_3GeO_8 , основанный на соосаждении из раствора гидратированных форм оксидов и последующей их термообработке. Установлено, что кристаллизация германатов гафния начинается при температурах ниже 1000°C . Метод позволяет получать однофазные германаты HfGeO_4 и Hf_3GeO_8 .

4. Методом фотоэмиссионного термического анализа исследовано поведение германата HfGeO_4 вплоть до температуры 2300°C . Показано, что он проявляет высокую термическую стабильность и разлагается при температуре $1840 \pm 18^\circ\text{C}$ с образованием твердого диоксида гафния и выделением диоксида германия в газовую фазу.

5. Разработана методика получения стабильных в течение длительного времени пленкообразующих золей, пригодных для нанесения однородных покрытий из HfGeO_4 на SiC микроволокна. Показано, что свойства модифицированных волокон зависят от параметров исходного золя и параметров нанесения покрытия. Получены образцы

SiC/SiC_f миникомпозитов, армированных волокнами с интерфейсными покрытиями на основе германата гафния. Установлено, что введение интерфазы способствует более вязкому разрушению композитов. Методом индентирования композитов установлено, что напряжение сдвига волокна относительно матрицы уменьшается при увеличении количества слоев в интерфазе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков, Ю.Д. Керамика - материал будущего / Ю.Д. Третьяков, Ю.Г. Метлин. – Москва: Знание, 1987. – 47 с.
2. Третьяков, Ю.Д. Химия и технология твердофазных материалов: учебное пособие / Ю.Д. Третьяков, Х. Лепис. – Москва: Изд-во МГУ, 1985. – 253 с.
3. Шевченко, В.Я. Техническая керамика / В.Я. Шевченко, С.М. Баринов. – Москва: Наука, 1993. – 192 с.
4. *Ceramics and Society* / Edited by R.J. Brook. – Faenza: Techna, 1995. – 158 p.
5. *Role of Ceramics in a Self-Sustaining Environment* / Edited by R. Pampuch, K. Haberko. – Faenza: Techna, 1997. – 206 p.
6. Brook, R.J. *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials* / Edited by R.J. Brook, M.B. Bever, R.W. Cahn. – Oxford: Pergamon Press, 1991. – 588 p. – ISBN 0080347207
7. *Structure and properties of MgO and Al₂O₃ ceramics* / Edited by W.D. Kingery. – Columbus. – Ohio, 1984. – 852 p.
8. Wachtman, J.B. *Mechanical properties of ceramics* / J.B. Wachtman, W.R. Cannon, M.J. Matthewson. – Hoboken: Wiley, 2009. – 496 p.
9. *Science and Technology of Zirconia*, in *Advances in Ceramics* / Edited by A.H. Heuer, L.W. Hobbs. – Columbus, Ohio: Am. Ceram Soc. 1981. – 479 p.
10. Anderson, C.A. *Diffusionless transformations in zirconia alloys* / C.A. Anderson, J. Gregg, T.K. Gupta. Edited by N. Claussen, M. Ruhle, A.H. Heuer. – Columbus. – Ohio, 1984. – P. 78-85.
11. Garvie, R.C. *Ceramic Steel?* / R.C. Garvie, R.H.J. Hanninck, R.T. Pascoe // *Nature*. – 1975. – V. 258. – P. 703-704.
12. Hanninck, R.H.J. *Transformation toughening in zirconia-containing ceramics* / R.H.J. Hanninck, P.M. Kelly, B.C. Muddle // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2000. – V. 83. – P. 461-486.
13. Swain, M.V. *Inelastic deformation of Mg-PSZ and its significance for strength-toughness relationship of zirconia-toughened ceramics* / M.V. Swain // *Acta Metallurgica*. – 1985. – V. 33. – P. 2083-2091.

14. Smith, D.K. The Crystal Structure of Baddeleyite and its Relation to the Polymorphism of ZrO_2 / D.K. Smith, H.W. Newkirk // *Acta Crystallogr.* – 1965. – V. 18. – P. 983-991.
15. Уткин, А.В. Синтез и исследование соединений $Zr_{1-x}Ge_xO_2$ и тонких покрытий на их основе : дисс. ... канд. хим. наук : 02.00.21 / Алексей Владимирович Уткин ; Ин-т химии твердого тела и механохимии СО РАН. – Новосибирск, 2013. – 126 с.
16. Уткин, А.В. Фазовый анализ системы ZrO_2-GeO_2 / А.В. Уткин, Н.В. Булина, И.В. Беленькая, Н.И. Бакланова // *Неорган. матер.* – 2012. – Т. 48. – С. 694-699.
17. Utkin, A.V. High temperature behavior of zirconium germanates / A.V. Utkin, I.G. Vasilyeva, N.I. Baklanova // *J. Solid State Chem.* – 2013. – V. 201. – P. 256–261.
18. Patent 6528190 USA, B32B 9/00. Fiber Coating Compounds for Reinforced Ceramic Matrix Composites / C. Campbell, J. Lane. – 04.03.2003.
19. Козик, В. Токноплёночные наносистемы на основе двойных оксидов циркония и германия / В. Козик, Л. Борило, Е. Чернов, Е. Лыскова // *Изв. Томск. политех. у-та.* – 2006. – Т. 309. – С. 64-68.
20. Шека, И.А. Химия гафния / И.А. Шека, К.Ф. Карлышева – Киев: Наук. думка, 1973. – 458 с.
21. Пат. RU 2509040, F42B15/34 B64G1/58 B64C1/38. Термостойкая система теплозащиты поверхности гиперзвуковых летательных и возвращаемых космических аппаратов / Н.И. Бакланова, А.В. Уткин. – опубл. 10.03.2014.
22. Smirnova, T.P. Chemical Vapour Deposition and Characterization of Hafnium Oxide Films / T.P. Smirnova, L.V. Yakovkina, V.N. Kitchai // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2008. – V. 69. – P. 685-687.
23. Yakovkina, L.V. Preparation and properties of thin HfO_2 films / L.V. Yakovkina, V.N. Kichai, T.P. Smirnova // *Inorg. Mater.* – 2005. – V. 41. – P. 1300-1304.
24. Larkin, J. Slow DNA Transport through Nanopores in Hafnium Oxide Membranes / J. Larkin, R. Henley, D.C. Bell, Tz. Cohen-Karni, J.K. Rosenstein, M. Wanunu // *ACS Nano.* – 2013. – V. 7. – P. 10121–10128.
25. Shim, J. Electron beam induced local crystallization of HfO_2 nanopores for biosensing applications / J. Shim, J.A. Rivera, R. Bashir // *Nanoscale.* – 2013. – V. 5. – P. 10887-10893.

26. Lambert, P.M. Synthesis of the HfGeO₄: Ti⁴⁺ X-ray phosphor / P.M. Lambert // Mater. Res. Bull. – 2000. – V. 35. – P. 383-391.
27. Tuschel, D. Site Occupancy of Ti⁴⁺-Doped ZrGeO₄ and HfGeO₄ Probed by Raman Spectroscopy / D. Tuschel, P. Lambert // Chem. Mater. – 1997. – V. 9. – P. 2852-2860.
28. Balencie, J. Synthesis of hafnium germanate particles: Impact of crystallization route on X/UV conversion properties / J. Balencie, L. Levy, J.-F. Hochepped // Mater. Chem. Phys. – 2008. – V. 112. – P. 546-550.
29. Cramer, S.D. ASM Handbook, V. 13B. Corrosion: Materials / Edited by B.S.Jr Covino. Materials Park, Ohio, 2005. – 682 p.
30. Ferraris, M. Joining of SiC-based materials for nuclear energy applications / M. Ferraris, M. Salvo, V. Casalegno, et. al. // J. Nucl. Mater. – 2011. – V. 417. – P. 379-382.
31. Горошенко, А.Я. Химия титана / А.Я. Горошенко – Киев: Наук. думка, 1970. – 414 с.
32. Ungersboeck, A. Tissue reaction to bone plates made of pure titanium: a prospective, quantitative clinical study / A. Ungersboeck, V. Geret, O. Pohler, et. al. // J. Mat. Sci.-Mater. M. – 1995 – V.6 – P. 223-229.
33. Giacobbe, J. New Developments in the Fabrication of Hafnium Control Rods / J. Giacobbe, D.N. Dunning // Nucl. Sci. Eng. – 1958. – V. 4. – P. 467-480.
34. Cunningham, G.W. Development of a Composite Control Rod / G.W. Cunningham, A.K. Foulds, D.L. Keller, W.E. Ray // Nucl. Sci. Eng. – 1958. – V. 4. – P. 449-457.
35. Блюменталь, У.Б. Химия циркония / У.Б. Блюменталь – Москва: Изд-во иностранной литературы, 1963. – 345 с.
36. Phase Diagrams for Zirconium & Zirconia Systems / Edited by H.M. Ondik, H.F. McMurdie. – N.Y. City: Wiley, John & Sons, Inc., 1998. – 650 p. – ISBN 978-1574982404.
37. Bozzi, A. Self-cleaning of wool-polyamide and polyester textiles by TiO₂-rutile modification under daylight irradiation at ambient temperature / A. Bozzi, T. Yuranova, J. Kiwi // J. Photoch. Photobio. A – 2005. – V. 172. – P. 27–34.
38. Fujishima, A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena / A. Fujishima, X. Zhang, D. Tryk // Surf. Sci. Rep. – 2008. – V. 63. – P. 515–582.
39. Lin, C.H. Novel TiO₂ thin films/glass fiber photocatalytic reactors in the removal of bioaerosols / C.H. Lin, J.W. Lee, C.Y. Chang, et. al. // Surf. Coat. Tech. – 2010. – V. 205. – P. 341–344.

40. Зима, Т.М. Образование наноразмерных оксидов алюминия, титана и циркония при получении электрохимическим золь-гель-способом : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.21 / Зима Татьяна Мефодьевна; Ин-т химии твердого тела и механохимии СО РАН. – Новосибирск, 2010. – 186 с.
41. Рыбин, В.А. Физико-химическое исследование базальтового волокна с защитными щелочестойкими покрытиями : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.21 / Рыбин Вячеслав Андреевич; Ин-т химии твердого тела и механохимии СО РАН. – Новосибирск, 2016. – 143 с.
42. Гурвич, Л.В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев, и др. – Москва: Наука, 1982. – Т. 4 – К. 1 – 622 с.
43. Mumpton, F.A. Phase transitions of zirconium oxide / F.A. Mumpton, R. Roy // J. Amer. Ceram. Soc. – 1960. – V. 43. – P. 234-240.
44. Porter, D.L. Transformation-toughening in partially-stabilized zirconia (PSZ) / D.L. Porter, A.G. Evans, A.H. Heuer // Acta Metallurgica. – 1979. – V. 27. – P. 1649-1654.
45. Bocanegra-Bernal, M. Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics / M. Bocanegra-Bernal, S.D. de la Torre // J. Mater. Sci. – 2002. – V. 37 – P. 4947-4971.
46. Ferraris, M. Coatings on zirconia for medical applications / M. Ferraris, E. Verne // Biomaterials. – 2000. – V. 21. – P. 765-773.
47. Cales, B. Yttria-stabilized Zirconia for improved orthopedic prostheses / B. Cales, Y. Stefani. In Encyclopedic Handbook of Biomaterial and Bioengineering, vol. 1B. Edited by M. Dekker. – MIT, Boston, 1995. – 415 p.
48. Неорганическая химия: в 3 т. / под ред. Ю.Д. Третьякова. Т. 3: Химия переходных элементов. Кн. 1: учебник для студ. высш. учеб. заведений. – Москва: Академия, 2007. – 352 с.
49. Ackermann, R.J. Vaporization of oxides / R.J. Ackermann, R. Thorn. // Progr. Ceram. Sci. – 1961. – V. 1. – P. 39-43.
50. Щукарев, С.А. Масс-спектрометрическое исследование испарения двуокисей циркония, гафния и тория / С.А. Щукарев, Г.А. Семенов // Исследование в области химии силикатов и окислов. – Москва: Наука, 1965. – С. 208-216.
51. Щукарев, С.А. Об испарении двуокиси гафния / С.А. Щукарев, Г.А. Семенов // Изв. Вузов. Химия и химические технологии. - 1965. – №5. – С. 845-849.

52. Curtis, C.E. Some properties of Hafnium oxide, Hafnium Silicate, Calcium Hafnate, and Hafnium Carbide / C.E. Curtis, L.M. Doney, J.R. Johnson // *J. Amer. Cer. Soc.* – 1954. – V. 37. – P. 458-465.
53. Гавриш, А.М. Твердые растворы и полиморфизм в системе ZrO_2 - HfO_2 / А.М. Гавриш, Б.Я. Сухаревский, П.П. Криворучко, Е.И. Зоз // *Изв. АН СССР. Неорган. матер.* – 1969. – Т. 5. – С. 547-550.
54. Pemsler, J.P. Oxidation resistant coating for carbon-carbon composites at ultra-high temperatures / J.P. Pemsler, J.K. Litchfield, R. Cooke, M. Smith, – Final Report, N AD-A283323, USA, 1994. – 52 p.
55. Kutty, K.V.G. Thermal expansion behaviour of some rare earth oxide pyrochlores / K.V.G. Kutty, S. Rajagopalan, C.K. Mathews, U.V. Varadaraju // *Mat. Res. Bull.* – 1994. – V. 29. – P. 759-766.
56. Poerschke, D.L. Thermochemical Compatibility of Ytterbia-(hafnia/silica) multilayers for environmental barrier coatings / D.L. Poerschke, J.S. van Sluytman, K.B. Wong, C.G. Levi // *Acta Mater.* – 2013. – V. 61. – P. 6743-6755.
57. Севастьянов, В.Г. Синтез и исследование термической стабильности высокодисперсных тугоплавких цирконатов и гафнатов лантана и неодима для термобарьерных покрытий / В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.А. Игнатов, Р.Г. Павелко, Н.Т. Кузнецов // *Композиты и наноструктуры.* – 2009. – №1. – С. 50-58.
58. Rastorguev, A.A. Luminescence of intrinsic and extrinsic defects in hafnium oxide films / A.A. Rastorguev, V.I. Belyi, T.P. Smirnova, et. al. // *Phys. Rev. B* – 2007. – V. 76. – P. 235315(1)-235315(6).
59. Wang, Y. Structure and dielectric properties of amorphous high- κ oxides: HfO_2 , ZrO_2 , and their alloys / Y. Wang, F. Zahid, J. Wang, H. Guo // *Phys. Rev. B.* – 2012. – Vol. 85. – P. 224110-224125.
60. Villa, I. Size-Dependent Luminescence in HfO_2 Nanocrystals: Toward White Emission from Intrinsic Surface Defects / I. Villa, A. Vedda, M. Fasoli, et. al. // *Chem. Mater.* – 2016. – V. 28. – P. 3245-3253.
61. Тананаев, И. В. Химия германия / И.В. Тананаев, М.Я Шпирт. – Москва: Химия, 1967. – 452 с.

62. Micoulaut, M. Simulated structural and thermal properties of glassy and liquid germania / M. Micoulaut, Y. Guissani, B. Guillot. // *Phys. Rev. E.* – 2006. – V. 73. – P. 031504(1)-031504(11).
63. Kotera, Y. Kinetics of the Transformations of Germanium oxide / Y. Kotera, M. Yonemura // *T. Faraday. Soc.* – 1963. – V. 59. – P. 147-155.
64. Micoulaut, M. The structure of amorphous, crystalline and liquid GeO₂ / M. Micoulaut, L. Cormier, G.S. Henderson // *J. Phys-Condens. Mat.* – 2006. – V. 18. – P. 753-784.
65. Mackenzie, J.D. Structure of Liquid Germanium Dioxide / J.D. Mackenzie // *J. Chem. Phys.* – 1958. – V. 29. – N. 3. – P. 605-607.
66. Троицкая, И.Б. Химическое осаждение высших оксидов германия и молибдена из водных растворов : дисс. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / Ирина Баязитовна Троицкая; Ин-т неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. – Новосибирск, 2013. – 131 с.
67. Grimsditch, M. Elastic constants of α -GeO₂ / M. Grimsditch, A. Polian, V. Brazhkin, D. Balitskii // *J. Appl. Phys.* – 1998. – V. 83. – P. 3018-3020.
68. Terakado, N. Photo-induced phenomena in GeO₂ glass / N. Terakado, K. Tanaka // *J. Non-Cryst. Solids* – 2006. - V. 352. – P. 3885-3822.
69. Lefevre, J. Sur la Structure et les Proprietes des Composes Formes par l'Oxyde de Germanium avec les Oxydes de Zirconium et de Hafnium / J. Lefevre, R. Collongues // *C. R. Acad. Sci. (Paris)*. – 1960. – V. 251. – P. 1016-1027.
70. Lefevre, J. De Differentes Modifications Structurales des Phases de Type Fluorine Dans les Systemes a Base de Zircone ou D'Oxyde de Hafnium / J. Lefevre // *Ann. Chim.* – 1963. – V. 8. – P. 117-149.
71. Karlin, S. Phase Diagram, Short-Range Structure, and Amorphous Phases in the ZrO₂-GeO₂(-H₂O) System / S. Karlin, P. Colomban // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1999. – V. 82 – P. 735-741.
72. Lambert, P.M. Hafnium Germanate from a Hydrous Hafnium Germanium Oxide Gel / P.M. Lambert // *Inorg. Chem.* – 1998. – V. 37. – P. 1352-1357.
73. Balencie, J. Synthesis of hafnium germanate HfGeO₄ by co-precipitation routes / J. Balencie, L. Levy, J.-F. Hocheplied // *Thin Solid Films.* – 2007. – V. 515. – P. 6298-6301.
74. Вест, А. Химия твердого тела: Теория и приложения / А. Вест – Москва: Мир, 1988. – Т. 1. – 558 с.

75. Zubkov, V.G. Synthesis and crystal structure of $Ln_2M^{2+}Ge_4O_{12}$, Ln = rare-earth element or Y; M = Ca, Mn, Zn / V.G. Zubkov, N.V. Tarakina, I.I. Leonidov, D.G. Kellerman // *J. Solid State Chem.* – 2010. – V. 183. – P. 1186-1193.
76. Леонидов, И.И. Синтез, кристаллическая структура и оптические свойства $Ln_2MGe_4O_{12}$, Ln – лантаноид, Y; M = Ca, Mn, Zn : дисс. ... канд. хим. наук : 02.00.21 / Иван Ильич Леонидов; Ин-т химии твердого тела и механохимии УрО РАН. – Екатеринбург, 2012. – 169 с.
77. Shpanchenko, R.V. New germanates $RCrGeO_5$ (R = Nd-Er, Y): Synthesis, structure, and properties / R.V. Shpanchenko, E.V. Antipov, G. van Tendeloo // *J. Solid State Chem.* – 2008. – V. 181. – P. 2433-2441.
78. Hur, N. Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields / N. Hur, S. Park, P.A Sharma, et al. // *Nature.* – 2004. – V. 429. – P. 392-395.
79. Юхин, Ю.М. Химия висмутовых соединений / Ю.М. Юхин, Ю.И. Михайлов. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2001. – 360 с.
80. Давыдов, В.И. Изучение равновесных упругостей пара двуокиси германия / В.И. Давыдов // *Журн. неорганической химии.* – 1957. – Т. 2. – С. 1460-1463.
81. Shimazaki, E. The vapor pressure of germanium dioxide / E. Shimazaki, N. Matsumoto, K. Niwa // *Bull. Chem. Soc. Jap.* – 1957. – V. 30. – P. 969-973.
82. Химическая энциклопедия: гидротермальные процессы / под ред. И.Л. Кнунянца – Москва: Советская энциклопедия, 1988. – Т. 1. – 567 с.
83. Byrappa, K. Handbook of Hydrothermal Technology / Edited by K. Byrappa, M Yoshimura. – New Jersey: Noyes Publications, 2001. – 863 p. – ISBN 0-8155-1445-X.
84. Li, Z.-Q. Fast preparation of flower-like $Bi_4Ge_3O_{12}$ microstructures via a microwave-assisted hydrothermal process / Zhao-Qian Li, Lei Zhang, Xue-Tai Chen. // *Mater. Charact.* – 2012. – V. 71. – P. 24-30.
85. Brinker, C.J. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing / Edited by C.J. Brinker, G.W. Scherer. – Boston: Academic Press, 1990. – 908 p.
86. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – Москва: Физматлит, 2007. – 414 с.

87. Oviedo, M.J. Photo- and radioluminescence characteristics of bismuth germanate nanoparticles by sol-gel and pressure-assisted combustion synthesis / M.J. Oviedo, O. Contreras, C.E. Rodriguez // *Opt. Mater.* – 2012. – V. 34. – P. 1116-1119.
88. Сонгина, О.А. Редкие металлы / О.А. Сонгина. – Москва: Металлургия, 1964. – 568 с.
89. Тананаев, И.В. Растворимость двуокиси германия в плавиковой кислоте / И.В. Тананаев, К.А. Авдудевская // *Журн. неорган. химии* – 1958. – Т. 3. – С. 2172-2177.
90. Shi, F.N. Heterodimetallic Germanium Complex Structures With Transition Metals / F.N. Shi, L. Cunha-Silva, M.J. Hardie, et al. // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46. – P. 650-655.
91. Журавлев, В.Д. Комплексоновый синтез германатов / В.Д. Журавлев, А.С. Виноградова-Жаброва, В.Г. Бамбуров // *Доклады Академии наук.* – 2008. – Т. 422. – №. 2. – С. 197-201.
92. Болдырев, В.В. О кинетических факторах, определяющих специфику механохимических реакций в неорганических системах / В.В. Болдырев // *Кинетика и катализ.* – 1972. – Т. 13. – Вып. 6. – С. 1411-1427.
93. Rastogi, R.P. Solid-Solid reactions: classification, mechanism of interaction. Diffusion & reaction kinetics / R.P. Rastogi // *J. Sci. Ind. Res.* – 1970. – V.29. – P. 177-188.
94. Авакумов, Е.Г. Механические методы активации химических процессов / Е.Г. Авакумов. – Новосибирск: Наука, 1979. – 256 с.
95. Хайнике, Г. Трибохимия / Г. Хайнике. – Москва: Мир, 1987. – 584 с.
96. Zeto, R. Kinetics of the GeO₂ (quartz) to GeO₂ (rutil) transformation at pressure to 30 kbar // *Proc 6th Internat. Sympos. Reactivity of Solids* / Edited by J.W. Mitchell, R.C. Devries, R. Roberts, P. Cann. New York: Willey-Interscience, 1969. – P. 803-910.
97. Уракаев, Ф.Х. Механохимический синтез в многокомпонентных системах. Синтез калийгадолиниевого вольфрамата KGd(WO₄)₂ / Ф.Х. Уракаев, Ю.В. Чумаченко, В.С. Шевченко, И.В. Таранова // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* – 1989. – № 15. – С. 130-133.
98. Уракаев, Ф.Х. Новые данные об ускорении химических реакций методом механической активации / Ф.Х. Уракаев, Ю.В. Чумаченко, В.С. Шевченко, И.В. Таранова // *Тез. докл. V Всесоюз. Семинара «Дезинтеграторная технология».* – Таллин, 1987. – С. 34.

99. Каргин, Ю.Ф. Взаимодействие оксидов висмута и германия (кремния) в твердой фазе / Ю.Ф. Каргин, В.Ю. Ендржеевская, В.М. Скориков // Неорган. матер. – 1991. – Т. 27. – №3. – С. 530-533.
100. Тананаев, И.В. Исследование метастабильных фаз в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (GeO_2) / И.В. Тананаев, В.М. Скориков, Ю.Ф. Каргин, В.П. Жереб // Неорган. матер. – 1978. – Т. 14. – №11. – С. 2024-2028.
101. Hirano, M. Direct synthesis of new zircon-type ZrGeO_4 and $\text{Zr}(\text{Ge,Si})\text{O}_4$ solid solutions / M. Hirano, H. Morikawa, M. Inagaki, M. Toyoda // J. Am. Ceram. Soc. – 2002. – V. 85. – P. 1915-1920.
102. Crookes, W. The Emanation of Radium / W. Crookes // Proc. Roy. Soc. (London) – 1902. – V. 71. – P. 405-408.
103. Röntgen, W.C. On a new kind of rays / W.C. Röntgen // Science. – 1896. – V. 3. – P. 227–31.
104. Шендрик, Р.Ю. Методы экспериментальной физики конденсированного состояния. Часть 3. Введение в физику сцинтилляторов / Р.Ю. Шендрик. – Иркутск: Изд-во ИрГУ, 2013. – 110 с.
105. Shwetha, G. High Pressure Structural Stability and Optical Properties of Scheelite-type ZrGeO_4 and HfGeO_4 X-ray Phosphor Hosts / G. Shwetha, V. Kanchana, K. Ramesh Babu, et al. // J. Phys. Chem. – 2014. – V. 118. – P. 4325-4333.
106. Patent 5173611 USA. Phosphor composition and X-Ray intensifying screen exhibiting peak emission in the ultraviolet / P.M Lambert, P.S. Bryan, G.S. Jarrold, C.M. Towers. – 22.12.1992.
107. Patent 5112700 USA. Phosphor composition and X-Ray intensifying screen capable of emitting principally in the spectral region of native silver halide sensitivity / P.M Lambert, P.S. Bryan, G.S. Jarrold, C.M. Towers. – 12.05.1992.
108. Evans, A.G. “Mechanical Behavior of Ceramic Matrix Composites” in Fiber Reinforced Ceramic Composites / A.G. Evans, D.B. Marshall. Edited by K.S. Mazdiyani // San Diego, California: General Atomics. – 1990. – P. 1-39.
109. Kerans, R.J. Interface Design for Oxidation-Resistant Ceramic Composites / R.J. Kerans, R.S. Hay, T.A. Parthasarathy, M.K. Cinibulk // J. Am. Ceram. Soc. – 2002. – V. 85. – P. 2599-2632.

110. Chen, S. Effects of SiC interphase by chemical vapor deposition on the properties of C/ZrC composite prepared via precursor infiltration and pyrolysis route / S. Chen, Y. Zhang, C. Zhang, et al. // *Mater. Design.* – 2013. – V. 46. – P. 497–502.
111. Chen, S. Effects of polymer derived SiC interphase on the properties of C/ZrC composites / S. Chen, C. Zhang, Y. Zhang, et al. // *Mater. Design.* – 2014. – V. 58. – P. 102–107.
112. Naslain, R.R. The design of the interfacial zone in ceramic matrix composites / R.R. Naslain // *Composites Part A.* – 1998. – V. 29A – P. 1145–1155.
113. Naslain, R. Single- and Multilayered Interphases in SiC/SiC Composites Exposed to Severe Environmental Conditions: An Overview / R. Naslain, R. Pailler, J. Lamon // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* – 2010. – V. 7. – P. 263–275.
114. Yu, H. Mechanical behavior of SiC_f/SiC composites with alternating PyC/SiC multilayer interphases / H. Yu, X. Zhou, W. Zhang, H. Peng, C. Zhang // *Mater. Design.* – 2013. – V. 44. – P. 320–324.
115. Yang, W. Effect of Carbon and Silicon Carbide/Carbon Interlayers on the Mechanical Behaviour of Tyranno-SA-Fiber Reinforced Ceramic–Matrix Composites / W. Yang, A. Kohyama, Y. Kato, et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2003. – V. 86. – P. 851–856.
116. Utkin, A.V. Multiple zirconia interphase for SiC/SiC_f composites / A.V. Utkin, A.A. Matvienko, A.T. Titov, N.I. Baklanova // *Surf. Coat. Technol.* – 2010. – V. 205. – P. 2724–2729.
117. Fair, G.E. Precipitation Coating of Monazite on Woven Ceramic Fibers: III - Coating without Strength Degradation Using a Phytic Acid Precursor // G.E. Fair, R.S. Hay, E.E. Boakye // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2009. – V. 92. – P. 420–428.
118. Fair, G.E. Precipitation Coating of Monazite on Woven Ceramic Fibers: I – Feasibility / G.E. Fair, R.S. Hay, E.E. Boakye // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2007. – V. 90. – P. 448–455.
119. Boakye, E.E. Processing and Testing of RE₂Si₂O₇ Fiber-Matrix Interphases for SiC-SiC Composites / E.E. Boakye, P. Mogilevsky, T.A. Parthasarathy, et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2016. – V. 99. – P. 415–423.
120. Davis, J.B. Influence of Interfacial Roughness on Fiber Sliding in Oxide Composites with La-Monazite Interphases / J.B. Davis, R.S. Hay, D.B. Marshall, P.E.D. Morgan, A. Sayir, // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2003. – V. 86. – P. 305–316.

121. Prokip, V.E. "Hafnium Germanates: Synthesis and Properties" In: Problems of Advanced Materials // The 3rd Russia-Japan Workshop / V.E. Prokip, A.V. Utkin, N.I. Baklanova. – Novosibirsk, Russia, 2013. – P. 49.
122. Bayer, G. Thermal Expansion of ABO_4 Compounds With Zircon- and Scheelite Structures / G. Bayer // J. Less-Common Metals. – 1972. – V. 26. – P. 255-262.
123. Panchal, V. Equation of state of scheelite-structured $ZrGeO_4$ and $HfGeO_4$ / V. Panchal, N. Garg, S.N. Achary, A.K. Tyagi, S.M. Sharma // J. Phys-Condens. Mat. – 2006. – V. 18. – P. 8241–8250.
124. National Academy of Sciences. Ceramic fibers and coatings: Advanced materials for the twenty-first century / Washington, D.C. : National Academy Press. – 1988. – 94 p. – ISBN 0-309-05996-8.
125. ГОСТ 15130-86 Стекло кварцевое оптическое. Межгосударственный стандарт. – Москва: Изд-во Стандартов, 1986. – с. 5.
126. Boussaha, A. Influence of the acidity on the polymerization of Hf(IV) in aqueous solutions of $HfOCl_2$ observed by the time differential perturbed angular correlation technique / A. Boussaha, J.Ch. Abbe, A. Haessler // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1977. – V.39. – P. 853-855.
127. Muha, G.M. Structure of the Complex Ion in Aqueous Solutions of Zirconyl and Hafnyl Oxyhalides / G.M. Muha, P.A. Vaughan // J. Chem. Phys. – 1960. – V. 33. – P. 194-199.
128. Clearfield, A. The Mechanism of Hydrolytic Polymerization of Zirconyl Solutions / A. Clearfield // J. Mater. Res. – 1990. – V. 5. – P. 161-162.
129. Baklanova, N.I. Thermal Transformations of Polydimethylsilylethyne into Ceramic Product / N.I. Baklanova, V.N. Kulyukin, N.Z. Lyakhov et al. // J. Mater. Process Manufact. Sci. – 1998. – V. 6. – P. 295-305.
130. Corriu, R. Mechanism of Pyrolysis of Polycarbosilanes: Poly(silyletnylene) and Poly(dimethylsilylethylene) // R. Corriu, D. Leclercq, P.H. Mutin, J.M. Planeix, A. Vioux // Organometallics. – 1993. – V. 12. – P. 454-462.
131. Пат. СССР СС 1806358 А3, мпк G 01 N 25/02. Устройство для определения температур фазовых превращений / Гибнер Я.И., Васильева И.Г.; заявитель и патентообладатель Ин-т неорган. химии СО АН СССР, 1992.

132. Vasilyeva, I.G. High-temperature solid-vapor and liquid-vapor transitions in binary and ternary chalcogenides La_2S_3 , MoS_2 , Mo_2S_3 and LiInSe_2 / I.G. Vasilyeva, R.E. Nikolaev // *J. Alloys Compd.* – 2008. – V. 452. – P. 89-93.
133. Marshall, D.B. An Indentation Method for Measuring Matrix-Fiber Frictional Stresses in Ceramic Composites / D.B. Marshall // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1984. – V. 67. – P. 259-260.
134. Marshall, D.B. Measurement of Interfacial Mechanical Properties in Fiber-Reinforced Ceramic Composites / D.B. Marshall, W.C. Oliver // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1987. – V. 70. – P. 542–548.
135. Казанкин, О.Н. Неорганические люминофоры / О.Н. Казанкин, Л.Я. Марковский, И.А. Миронов. – Москва: Химия, 1975. – 191 с.
136. Казенас, Е.К. Испарение оксидов / Е.К. Казенас, Ю.В. Цветков. – Москва: Наука, 1997. – 543 с.
137. Sharma, S.K. Raman band assignments of silicate and germanate glasses using high-pressure and high-temperature spectral data / S.K. Sharma, T.F. Cooney, Z. Wang // *J. Raman Spectrosc.* – 1997. – V. 28. – P. 697-709.
138. Tarte, P. Infra-red Spectrum and Germanium Co-ordination in some High-pressure Meta-Germanates / P. Tarte, A.E. Ringwood // *Nature.* – 1964. – V. 201. – P. 819.
139. Vanderborre, M.T. Vibrational spectra and force fields of scheelite-type germanates / M.T. Vanderborre, D. Michel, A. Ennaciri // *Spectrochim. Acta, Part A.* – 1989. – V. 45. – P. 721-727.
140. Avvakumov, E. Soft Mechanochemical Synthesis / E. Avvakumov, M. Senna, N. Kosova // *In A Basis for New Chemical Technologies.* Springer US, 2001. – 208 p. – ISBN 978-0-7923-7431-2.
141. Штайнике, У. Механически индуцированная реакционная способность кварца и ее связь с реальной структурой / У. Штайнике // *Изв. СО АН СССР. Сер. Хим. наук.* – 1985. – Т. 8. – С. 40-47.
142. Ходаков, Г.С. Физика измельчения / Г.С. Ходаков. – Москва: Наука, 1972. – 307 с.
143. Senna, M. Direct observation of inelastic deformation and mechanochemical activation of indented quartz single crystals / M. Senna, K. Schonert // *Powder Technol.* – 1982. – V. 32. – P. 217-221.

144. Hofman, F. Effect of strain energy and particle size on mechanical activation of quartz and lead dioxide / F. Hofman, K. Schonert // Powder Technol. – 1984. – V. 39. – N. 1. – P. 77-81.
145. Barraud, E. Thermal decomposition of HfCl_4 as a function of its hydration state / E. Barraud, S. Begin-Calin, F. Villieras, O. Barres // J. Solid State Chem. – 2006. – V. 179. – P. 1842-1851.
146. Коттон, Ф. Современная неорганическая химия / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. – Москва: Мир, 1969. – Ч. 3. – 595 с.
147. Utkin, A.V. Composition and microstructure of zirconium and hafnium germanates obtained by different chemical routes / A.V. Utkin, V.E. Prokip, N.I. Baklanova // J. Solid State Chem. – 2014. – V. 209. – P. 89-96.
148. Prokip, V. Synthesis of zirconium and hafnium germanates from mechanically activated oxides / V. Prokip, A. Utkin, N. Baklanova, et al. // Ceram. Int. – 2015. – V. 41. – P. 7963 - 7970.
149. Пат. RU 2564363, C01G27/02 C01G25/02 C01G17/02 B02C15/00. Способ получения порошкового материала на основе тугоплавких металлов / В.Э. Прокип, А.В. Уткин, А.Н. Михеев, Н.И. Бакланова. – опубл. 27.09.2015.
150. Gibner, Ya. Rapid Heating in High-temperature Thermomicroscopic analysis / Ya. Gibner, I. Vasilyeva // J. Therm. Anal. – 1998. – V. 53. – P. 151-160.
151. Chusova, T.P. Thermodynamic study of the systems $\text{PrSe}_{2.00}$ – $\text{PrSe}_{1.50}$ and $\text{GdSe}_{1.875}$ – $\text{GdSe}_{1.50}$ / T.P. Chusova, L.N. Zelenina, I.G. Vasilyeva, et al. // J. Alloys Compd. – 2008. – V. 452. – P. 94–98.
152. Abdusalamova, M.N. Phase equilibrium and intermediate phases in the Eu–Sb system / M.N. Abdusalamova, I.G. Vasilyeva // J. Solid State Chem. – 2011. – V. 184. – P. 2751–2755.
153. Grasser, R. Luminescent sites in CaWO_4 and CaWO_4 : Pb crystals / R. Grasser, A. Scharmann // J. Lumin. – 1976. – V. 12. – P. 473-478.
154. Fitting, H.-J. Multimodal luminescence spectra of ion-implanted silica / H.-J. Fitting, R. Salh, T. Barfels, B. Schmidt // Phys. Status Solidi A. – 2005. – V. 202. – N. 13. – P. 142-144.
155. Orera, A. Raman spectroscopy studies of apatite-type germanate oxide ion conductors: correlation with interstitial oxide ion location and conduction / A. Orera, M.L.

Sanjuan, E. Kendrick, V.M. Orera, P.R. Slater // *J. Mater. Chem.* – 2010. – V. 20. – P. 2170-2175.

156. Imaizumi, K. Stable sites and diffusion pathways of interstitial oxide ions in lanthanum germanate / K. Imaizumi, K. Toyoura, A. Nakamura, K. Matsunaga // *Solid State Ionics* – 2014. – V. 262. –P. 512-516.

157. Foster, A.S. Vacancy and interstitial defects in hafnia / A.S. Foster, F. Lopez Gejo, A.L. Shluger, R.M. Nieminen // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 65. – P. 174117(1)-174117(13).

158. Lozanov, V.V. Crystal Growth and Photoluminescence Properties of Reactive CVD-Derived Monoclinic Hafnium Dioxide / V.V. Lozanov, N.I. Baklanova, V.R. Shayapov, A.S. Berezin // *Cryst. Growth Des.* – 2016. –V. 16. – P. 5283-5293.

159. Sharipov, G.L. Detection of OH radical and O atom during triboluminescence of hydrated cerium/terbium sulfates / G.L. Sharipov, A.A. Tukhbatullin, A.M. Abdrakhmanov // *J. Lumin.* – 2012. – V. 132. – P. 175-177.

160. Jiang, Z. GeO₂ nanotubes and nanorods synthesized by vapor phase reactions / Z. Jiang, T. Xie, G.Z. Wang, et al. // *Mater. Lett.* – 2005. – V. 59. – P. 416-419.

161. Schreck, Ph. Reactivity and Molecular Structure of Silicon Carbide Fibres Derived from Polycarbosilanes / Ph. Schreck, C. Vix-Guterl, P. Ehrburger, J. Lahaye. Part II. XPS Analysis // *J. Mater. Sci.* – 1992. – V. 27. – P. 4243–4246.

162. Gullikson, A.L. High-Pressure Investigation in the system SiO₂-GeO₂: Mutual Solubility of Si and Ge in Quartz, Coesite and Rutile Phases / A.L. Gullikson, K. Leinenweber, E. Stoyanov E, A.-S. Malik // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2015. – V. 98. – P. 982-989.

163. Simon, G. Creep behavior and structural characterization at high temperatures of Nicalon SiC fibres / G. Simon, A.R. Bunsell // *J. Mater. Sci.* – 1984. – V. 19. – P. 3658-3670.

164. Уткин, А.В. Тонкие пленки на основе германатов циркония и гафния на SiC волокнах / А.В. Уткин, В.Э. Прокип, Н.И. Бакланова // *Неорган. матер.* – 2015. – V. 51. – P. 1054-1059.

165. Prokip, V.E. The design of zirconium and hafnium germanate interphase in SiC_f/SiC composites / V.E. Prokip, A.V. Utkin, I.S. Batraev, N.I. Baklanova // *Ceram. Int.* – 2017. – V.43. – P. 4166-4174.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор выражает благодарность за помощь в проведении исследований и обсуждении полученных результатов научному руководителю д.х.н. Н.И. Баклановой, а также сотрудникам Института химии твердого тела и механохимии СО РАН: к.ф.-м.н. Н.В. Булиной, к.х.н. А.А. Матвиенко, д.ф.-м.н. И.Ю. Просанову, к.х.н. А.В. Уткину, д.х.н. Ю.М. Юхину, к.х.н. А.А. Политову.

Автор выражает также благодарность сотрудникам других институтов СО РАН: к.геол.-мин.н. А.Т. Титову (ИГМ СО РАН), д.х.н. И.Г. Васильевой (ИНХ СО РАН), к.ф.-м.н. В.Р. Шаяпову (ИНХ СО РАН), к.х.н. А.Н. Михееву (ИНХ СО РАН, НГУ), А.Г. Черкову (ИФП СО РАН, НГУ).