

На правах рукописи



Прокип Владислав Эдвардович

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ГЕРМАНАТОВ ГАФНИЯ

02.00.21 – Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук
Бакланова Наталья Ивановна

Официальные оппоненты: Дульцев Федор Николаевич,
доктор химических наук,
Институт физики полупроводников им.
А.В. Ржанова СО РАН, г. Новосибирск,
ведущий научный сотрудник

Смирнова Тамара Павловна,
доктор химических наук,
Институт неорганической химии им.
А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск,
ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН), г. Санкт-Петербург

Защита состоится «5» июля 2017 г. в 10-00 на заседании диссертационного совета Д 003.044.01 при Институте химии твёрдого тела и механохимии СО РАН по адресу: 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии твёрдого тела и механохимии СО РАН: <http://www.solid.nsc.ru>.

Автореферат разослан _____ мая 2017 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук

 Т.П. Шахшнеидер

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одним из наиболее значимых направлений в современном высокотемпературном и сверхвысокотемпературном материаловедении является разработка керамики на основе тугоплавких карбидов, боридов и оксидов. Среди соединений тугоплавких металлов, 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. Среди кислородсодержащих соединений германаты гафния HfGeO_4 и Hf_3GeO_8 остаются пока наименее изученными объектами, однако сведения о некоторых свойствах этих соединений служат серьезной основой для их тщательного 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, при разработке флуоресцирующих чернил, а также композитов, содержащих флуоресцирующие частицы.

Германаты гафния обладают совокупностью свойств, которые делают их потенциальными кандидатами на роль интерфейсов в керамических SiC/SiC_f композитах. Эти свойства включают слоистую кристаллическую структуру, окислительную устойчивость, способность образовывать $\text{Si} - \text{O} - \text{Ge}$ связи и, таким образом, обеспечивать прочное связывание на границе « SiC волокно-интерфаза». В дополнение к этим свойствам гафнийсодержащие соединения имеют большое сечение поглощения нейтронов, что делает их весьма перспективными для разработки ядерных материалов. Можно предположить, что используемые как интерфейсы для SiC_f/SiC (или $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) композитов германаты гафния будут более устойчивы к нейтронному излучению, чем многослойные $(\text{C}/\text{SiC})_n$ интерфейсы, которые ранее были разработаны для этих целей.

Германаты гафния занимают в списке востребованных соединений гафния не последнее место. Они вызывают интерес как перспективные люминофоры, не требующие допирования, 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 очень ограничен и содержался лишь в нескольких работах, посвященных, в основном, 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 необходимость в получении достаточных и надежных данных о физико-химических свойствах системы $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$ составляют прикладной и фундаментальный аспект актуальности данной работы.

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

Для реализации данной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Разработка новых и усовершенствование известных способов синтеза порошков германатов гафния.
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.

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.

- Впервые методом соосаждения получен германат состава Hf_3GeO_8 , фазовая чистота которого подтверждена рентгенофазовым анализом и КР спектроскопией.

- 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.

- 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 и механохимически обработанных диоксидов германия и гафния, а также методом соосаждения из водных растворов.

- Изучено термическое поведение германата гафния HfGeO_4 , определены температура 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 золей, 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:

1. Параметры и основные закономерности синтеза порошков германатов гафния, основанные на прямом взаимодействии диоксидов германия и гафния, взаимодействии диоксидов германия и гафния, подвергнутых предварительной механохимической обработке, соосаждении гидратированных диоксидов;

2. Способ и параметры синтеза германата гафния в тонкопленочном состоянии;

3. Результаты исследования термических свойств германата гафния, схема его термического разложения;

4. Функциональные свойства SiC волокон с покрытиями из германата гафния в зависимости от параметров нанесения покрытий.

Личный вклад соискателя 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 механических испытаний волокон; обработке полученных экспериментальных данных с использованием соответствующего программного обеспечения.

Исследования образцов методами СЭМ, ЭДС, РФА, ФЭТА, и КР спектроскопии проведены 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, а также 13 тезисов, 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 ИХТТМ СО РАН 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 мол_а для молодых ученых и аспирантов.

Объем и структура работы: Работа представлена на 130 страницах, содержит 70 рисунков, 2 таблицы и состоит из введения, 5 глав, заключения, выводов и списка литературы, включающего 165 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы, определены цели и задачи исследования, а также основные результаты, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена литературному обзору, в котором систематизированы современные данные по свойствам кислородсодержащих соединений гафния (диоксида, германата) и их потенциальному применению. Рассмотрены основные методы получения германатов металлов (в том числе, гафния). Сформулирована актуальность работы, ее цель и задачи.

Во второй главе описаны экспериментальные подходы для получения порошков германатов состава HfGeO_4 и Hf_3GeO_8 , а также тонких покрытий на SiC волокнах. **Первый подход** заключается в прямом взаимодействии диоксидов гафния и германия при высокой температуре. Для этого готовились смеси моноклинного HfO_2 и гексагонального GeO_2 с шагом содержания GeO_2 5 % мол. (от 0 до 75% мол.), которые нагревали в муфельной печи на воздухе до температур 1000-1300°C с выдержкой 6 ч. **Второй подход** заключается в предварительной механообработке смесей исходных диоксидов в течение 5-60 минут в мельнице планетарного типа РМ 100СМ (Retsch). Активированные образцы подвергали аналогичной термообработке в муфельной печи и в высокотемпературной камере НТК-1200N (Anton Paar), встроенной в дифрактометр Bruker D8 Advance. **Третий подход** заключается в соосаждении осадков гидратированных форм оксидов из водного раствора оксохлорида гафния и водно-аммиачного раствора диоксида германия и их последующей термообработке (муфельная печь или высокотемпературная камера дифрактометра).

Фазовый состав продуктов был исследован методом рентгенофазового анализа (РФА) и КР спектроскопией (Bruker RFS 100/S). Морфология и микроструктура исходных оксидов и продуктов были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, микроскопы

Hitachi TM-1000, LEO 1430 VP, Tescan Mira 3LM) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ, микроскоп JEM-2200FS). Элементный микрозондовый анализ был проведен с помощью ЭДС-спектрометров INCA Energy 200 (Oxford Instruments Ltd.) и Swifted-TM (Hitachi Ltd.).

Термическая стабильность германата HfGeO_4 до 2300°C была изучена методом фотоэмиссионного термического анализа (ФЭТА) (ИНХ СО РАН). Люминесцентные свойства порошков HfGeO_4 исследованы с помощью спектрометра «Колибри-2» (ИАиЭ СО РАН), дифрактометра D8 Advance и спектрометра Fluorog 3 (Horiba Jobin Yvon).

Описана новая методика получения многослойных покрытий из HfGeO_4 на SiC волокнах. Осадки, полученные методом соосаждения из раствора, подвергали высокоинтенсивной ультразвуковой обработке в водной среде в течение 7-10 мин. (УЗТА-1/22-ОПг «Алена»). В полученный золь погружали жгут волокон, который далее подвергался сушке и термообработке в вакууме. Морфология, элементный и фазовый состав покрытий на волокне исследованы СЭМ/ЭДС, РФА. Измерение разрывной прочности волокон проводили на механическом комплексе Instron 5944. Массив экспериментальных значений был обработан при помощи одномодального двухпараметрического распределения Вейбулла.

Приведена методика синтеза однонаправленных SiC миникомпозитов, армированных как исходными, так и модифицированными SiC волокнами, основанная на пропитке жгута волокон расплавом кремнийорганического полимера с последующим его пиролизом. Исследовано влияние полученных покрытий на характер разрушения таких композитов с помощью качественного (СЭМ анализ поверхностей изломов композитов) и количественного (микроиндентирование) метода анализа.

В третьей главе приведены основные результаты исследования фазового состава и морфологии германатов гафния, полученных различными методами.

Предварительные эксперименты показали, что продукты *прямого взаимодействия* диоксидов HfO_2 и GeO_2 не обнаруживаются при температурах ниже 1100°C , а при 1200°C (6 часов) выход HfGeO_4 составил ~45%, поэтому последующие эксперименты были проведены при температуре 1300°C . Согласно данным РФА (рис. 1), при увеличении содержания GeO_2 в исходной смеси в рентгенограмме продукта появляется пик в области $31-32^\circ$, интенсивность которого с увеличением содержания GeO_2 увеличивается. Сопоставление положения пика и плеча в этой области с литературными данными говорит в пользу образования HfGeO_4 как основной фазы и Hf_3GeO_8 как примесной.

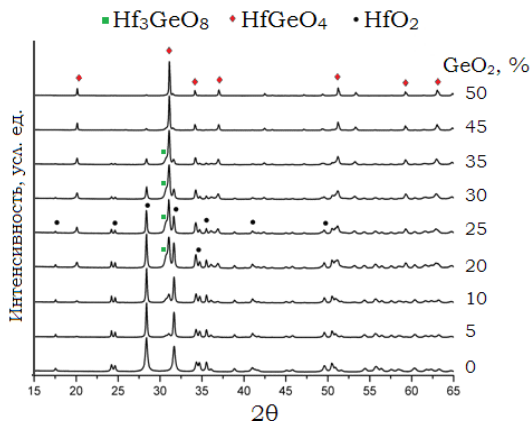
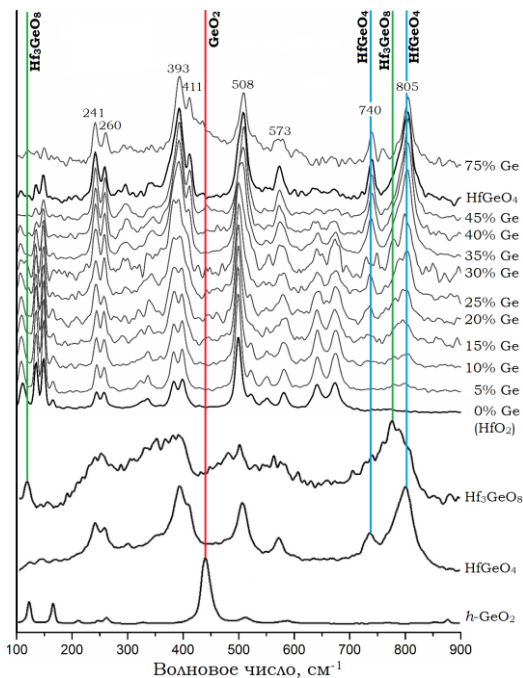


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов термообработки (6 часов) смесей $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$ с различным содержанием GeO_2 в смеси



Образцы, полученные данным методом, не являются однофазными: максимальный выход HfGeO_4 составляет ~94 %, а выход Hf_3GeO_8 не превышал 5 %. Спектроскопия КР является чувствительным методом обнаружения и кристаллических, и аморфных соединений. Особенностью КР спектроскопии системы $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$ является то, что характеристические полосы не только исходных компонентов, но и продуктов взаимодействия проявляются в областях, не перекрывающихся друг с другом (рис. 2).

Рис. 2. Спектры КР продуктов термообработки смесей с различным соотношением $\text{HfO}_2\text{:GeO}_2$ в смеси. Для сравнения приведены КР спектры индивидуальных веществ

Пики, принадлежащие фазе HfGeO_4 , становятся заметными в спектрах продукта, полученного из смеси с содержанием GeO_2 5 мол. %. При дальнейшем увеличении содержания GeO_2 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,

которые можно отнести к Hf_3GeO_8 . Таким образом, данные КР спектроскопии подтверждают образование фазы Hf_3GeO_8 , хорошо соотносятся с данными рентгенофазового анализа и подтверждают заключения о качественном составе продуктов, сделанные на основе РФА. 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 GeO_2 . Дальнейшее повышение содержания GeO_2 в смеси до 75 % мол. приводит к заметному увеличению интенсивности этого плеча, что подтверждает предположение о присутствии непрореагировавшего GeO_2 в смеси.

Расчеты полнопрофильного РФА методом Ритвельда (рис. 3) показали, что параметры элементарной ячейки HfGeO_4 с увеличением содержания GeO_2 практически не изменяются, что может свидетельствовать об отсутствии области гомогенности для данного соединения.

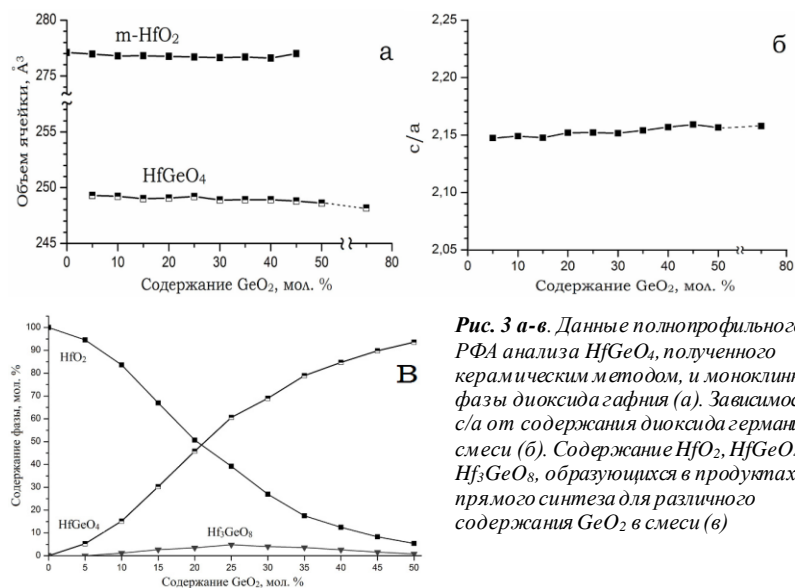


Рис. 3 а-в. Данные полнопрофильного РФА анализа HfGeO_4 , полученного керамическим методом, и моноклинной фазы диоксида гафния (а). Зависимость c/a от содержания диоксида германия в смеси (б). Содержание HfO_2 , HfGeO_4 и Hf_3GeO_8 , образующихся в продуктах прямого синтеза для различного содержания GeO_2 в смеси (в)

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. Таким образом, исследование фазообразования в системе $\text{HfO}_2 - \text{GeO}_2$ показало, что образующаяся фаза германата гафния HfGeO_4 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 – $\text{ZrO}_2\text{-GeO}_2$.

Процесс **предварительной механообработки смесей исходных оксидов** в планетарной мельнице сопровождается, во-первых, снижением размера частиц обоих оксидов, причем GeO_2 – в большей степени, чем HfO_2 (по данным рассчитанных областей когерентного рассеяния методом РФА); диспергирование смесей диоксидов сопровождается интенсивным перемешиванием ее компонентов (рис. 4).

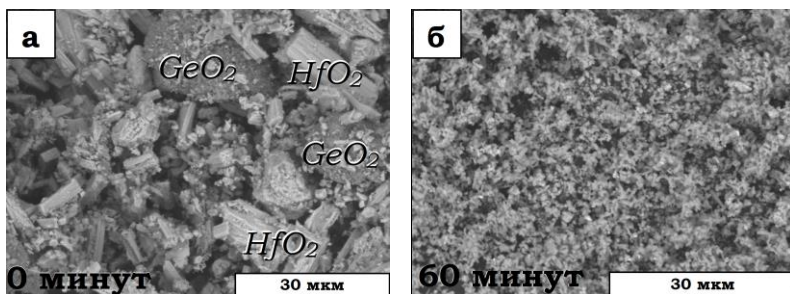


Рис. 4. Смеси $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$ (1:1) до (а) и после механообработки длительностью 60 минут (б)

Далее, более твердые частицы HfO_2 «вдавливаются» в более мягкие частицы GeO_2 (рис. 5).

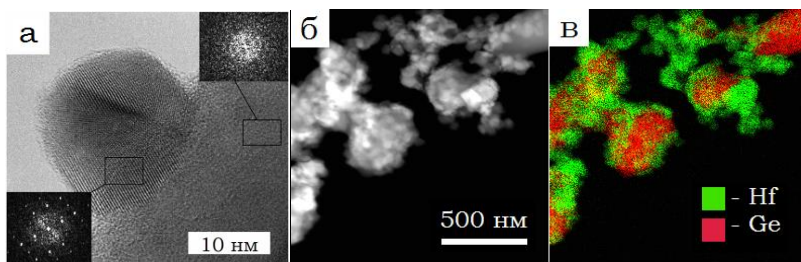


Рис. 5. Изображение ПЭМ кристаллита HfO_2 на поверхности GeO_2 (а), СЭМ снимок (б) и элементное картирование, полученное с помощью ЭДС анализа (в)

Перечисленные факторы приводят к увеличению площади контакта между реагирующими частицами. Кроме того, часть энергии при многократном ударном воздействии запасается в материале в виде дефектов кристаллической решетки. Для GeO_2 это выражено в возрастающей степени аморфизации оксида. Накопление структурных дефектов совместно с увеличенной площадью поверхности приводит к смещению температурных диапазонов образования германатов гафния в низкотемпературную область на 200-300 °С, так что взаимодействие оксидов становится заметным при температурах, которые значительно ниже точки плавления оксида германия, что было обнаружено *in situ* РФА.

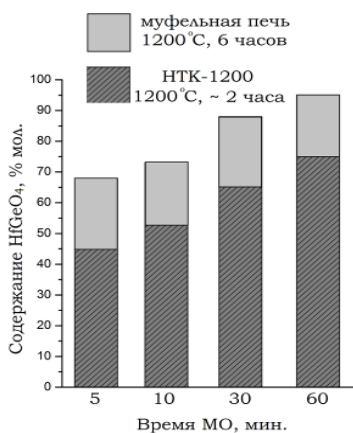


Рис. 6. Данные количественного РФА продуктов, полученных в муфельной печи в ходе 6-часовой выдержки и в высокотемпературной камере дифрактометра (НТК) для одних и тех же условий механической обработки

По данным РФА выход германата гафния HfGeO_4 составил 95% для смеси $\text{HfO}_2:\text{GeO}_2$ (1:1), прошедшей предварительную механическую обработку в течение 60 минут и затем прогретую при 1200°С в течение 6 часов в муфельной печи (рис. 6). Для смеси оксидов $\text{HfO}_2:\text{GeO}_2$ (3:1), прошедшей аналогичную предварительную механическую обработку в течение 60 мин. и последующую обработку в муфельной печи в течение 6 часов, наблюдается также повышение выхода германата состава Hf_3GeO_8 до ~7 мол. %. Кроме Hf_3GeO_8 , в продуктах присутствуют HfGeO_4 и HfO_2 .

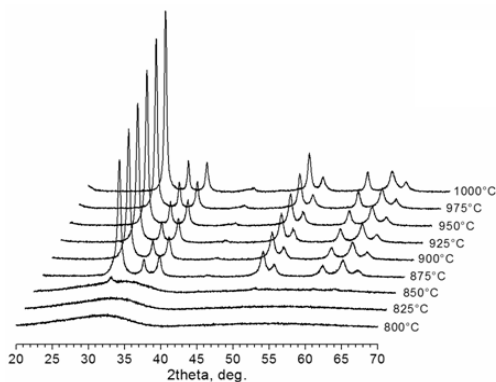


Рис. 7. *In situ* РФА ксерогеля $\text{HfO}_2:\text{GeO}_2$ (1:1) при различных температурах

сохраняет аморфную структуру вплоть до 825 °С. В интервале $T=850-875$ °С происходит переход системы в кристаллическое состояние (рис. 7). Продуктом кристаллизации является однофазный германат гафния HfGeO_4 , а процесс кристаллизации протекает относительно быстро. С помощью данного метода также был получен ксерогель, содержащий гидратированные формы диоксидов гафния и германия в соотношении 3:1. Рентгенограммы германатов гафния состава HfGeO_4 и Hf_3GeO_8 , полученных нагреванием ксерогелей до 1000 °С, и КР спектры этих соединений представлены на рис. 8. КР спектр для HfGeO_4 хорошо согласуется с литературными данными, а КР спектр германата Hf_3GeO_8 получен впервые.

Метод сосаждения

из раствора является одним из наиболее эффективных методов получения однофазных оксидных систем. Главной особенностью метода является то, что смешение компонентов происходит на молекулярном уровне. С помощью *in situ* РФА ксерогеля $\text{HfO}_2:\text{GeO}_2$ (1:1), полученного высушиванием

гидратированных осадков, было установлено, что он

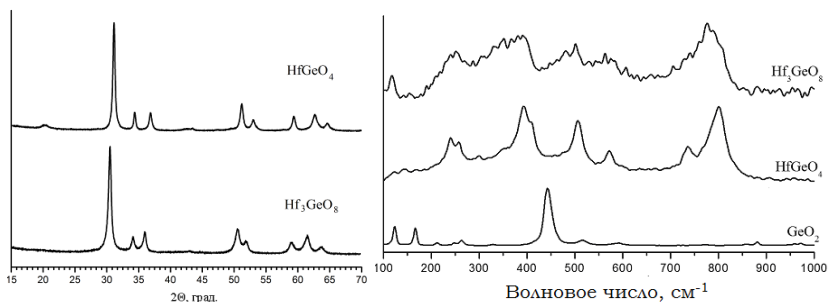


Рис. 8. Рентгенограммы (слева) и КР спектры (справа) германатов, полученных методом сосаждения

Следует отметить, что температура, при которой могут быть получены германаты гафния методом соосаждения, оказывается на 300-400 °С ниже той, которая требуется для получения германатов методом прямого взаимодействия оксидов.

Сравнительный анализ методов синтеза порошков германатов гафния показывает, что метод прямого взаимодействия оксидов HfO_2 и GeO_2 , несмотря на простоту своего исполнения, имеет ряд недостатков. Это, прежде всего, высокие температуры, при которых процесс взаимодействия исходных оксидов начинает протекать с заметной скоростью, и длительность процесса. Таким способом не удалось получить германат состава HfGeO_4 с выходом более 96% (1300°С, 40 ч). Соединение Hf_3GeO_8 удалось получить лишь с небольшим выходом ввиду диффузионных затруднений. Использование предварительной механообработки исходных смесей оксидов способствовало диспергированию и более однородному перемешиванию исходных компонентов, их прочному сцеплению друг с другом, возрастанию площади контакта; накоплению структурных дефектов, что привело к уменьшению энергетических затрат на образование продуктов при термообработке. Смещение температурных диапазонов образования германатов гафния в низкотемпературную область на 200-300°С (ниже $T_{\text{пл. GeO}_2}$), повышение выхода продуктов – подтверждение эффективности предварительной механической активации. Наконец, перемешивание исходных компонентов на молекулярном уровне, которое реализуется в методе соосаждения из раствора, оказалось наиболее эффективным подходом с точки зрения получения однофазных германатов гафния. Температура, при которой могут быть получены германаты гафния этим методом, оказывается на 300-400°С ниже той, которая требуется для получения германатов методом прямого взаимодействия оксидов.

В четвертой главе рассматриваются термические и люминесцентные свойства германата HfGeO_4 . С помощью ФЭТА было изучено термическое поведение однофазного HfGeO_4 вплоть до 2300 °С. Был проведен комплексный анализ твердых и газообразных продуктов, образующихся при нагреве. На приведенной кривой нагрева (рис. 9) наблюдались пики, происхождение которых связано с испарением оксидов молибдена и вольфрама (материалов тигля). Германат гафния не претерпевает значительных изменений до температуры 1800 °С. Снижение мощности теплового излучения наблюдается в области 1800-1850 °С, что свидетельствует о протекании эндотермического процесса. На охлаждаемом участке камеры наблюдается образование конденсата, который, по данным химического анализа, представляет собой монооксид

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

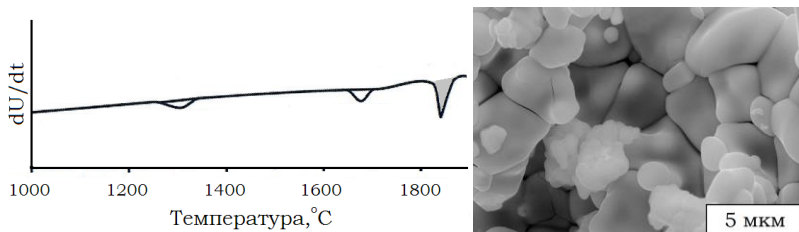


Рис. 9. Характерная кривая нагрева для HfGeO_4 (слева) и СЭМ снимок продукта разложения германата гафния – t-HfO_2 (справа)

Анализ твердого остатка методом РФА показал, что он представляет собой моноклинный HfO_2 . Никаких других продуктов, например, Hf_3GeO_8 , обнаружено не было.

В четвертой главе приводятся также данные по предварительному исследованию люминесцентных свойств HfGeO_4 , полученного различными методами. Спектр рентгенолюминесценции HfGeO_4 (рис. 10, слева), полученного керамическим методом, имеет достаточно интенсивный сигнал с максимумом при 364 нм (3,4 эВ), что совпадает с литературными значениями. Излучение можно непосредственно наблюдать в камере дифрактометра (рис. 10, вставка).

Для образцов, полученных с применением предварительной механообработки, видимое излучение очень слабое (короткое время механообработки) или практически незаметное (длительное время обработки), а отношение сигнал/шум в их спектрах очень низкое. Спектры фотолюминесценции образцов HfGeO_4 (рис. 10, справа) содержат широкий пик с максимумом ~480 нм (2,8 эВ). Согласно литературным данным, люминесценция в наблюдаемой области может быть связана с присутствием кислородных вакансий, а также с междоузельными ионами кислорода, присутствующими в структуре HfGeO_4 .

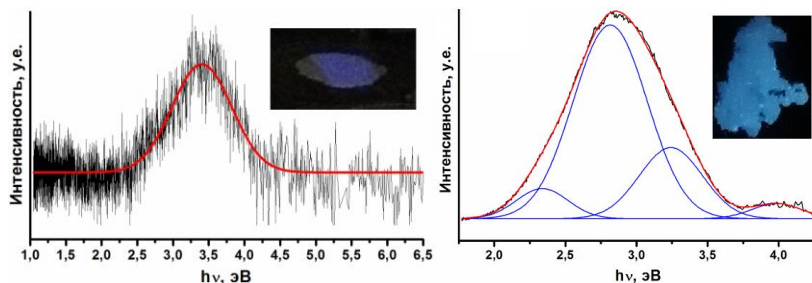


Рис. 10. Слева - спектр рентгенолюминесценции образца HfGeO_4 , полученного керамическим методом, и фотография образца. Справа - спектр фотолюминесценции (длина волны возбуждения 240 нм) образца HfGeO_4 , полученного с применением предварительной механической обработки.

В пятой главе описаны результаты исследования свойств волокон с покрытиями на основе HfGeO_4 , а также рассматривается влияние покрытий на волокне на характер взаимодействия компонентов SiC/SiC_f композитов.

Разработанная нами методика позволяет получать достаточно однородное по всей длине волокна покрытие из HfGeO_4 с толщиной слоя ~ 150 нм, состоящее из частиц округлой формы размером 20-30 нм (рис. 11 а, б).

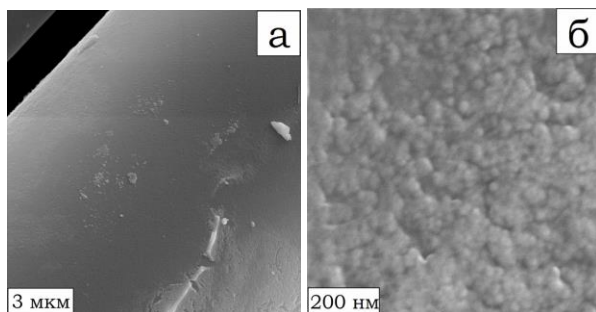


Рис. 11. Электронно-микроскопические снимки SiC волокон (а) с однослойным HfGeO_4 покрытием, полученным из золь с концентрацией 0,04М. (б) – детали микроструктуры покрытия

Нанесение **многослойных** покрытий (рис. 12) приводит не только к увеличению толщины покрытия, но и к увеличению неоднородностей в морфологии (нарушение целостности, растрескивание, увеличение размера частиц в покрытии). Толщина покрытий при этом составляет 200

- 350 нм в зависимости от количества наносимых слоев (2, 3 или 4 слоя). Анализ большого числа снимков показывает, что увеличение концентрации исходного золя также приводит к образованию большего числа поверхностных дефектов. Таким образом, для получения более толстых и одновременно однородных покрытий нежелательно использовать золь с концентрацией более 0,1 М. Оптимизация методики путем добавления поверхностного агента к зольям позволяет получать более однородные покрытия с низкой дефектностью.

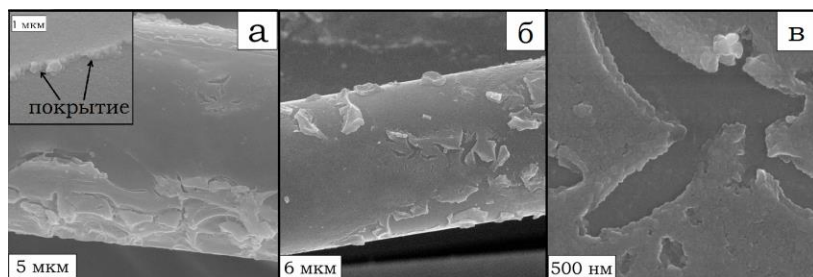


Рис. 12. СЭМ снимки трехслойных покрытий германата гафния, полученных из зольей с различными концентрациями: а – 0.04; б – 0.07; в – 0.1 М.

Для определения влияния нанесенных покрытий на механические свойства волокна были проведены механические испытания различных типов модифицированных волокон и произведена оценка прочностных характеристик с помощью статистики Вейбулла. Полученные данные демонстрируют, что прочность волокна без покрытия, но прошедшего термообработку в условиях, аналогичных условиям нанесения покрытий (1000 °С), снижается на ~40-50% по сравнению с исходным необработанным волокном. Ранее установлено, что снижение прочности связано с протеканием процессов микроструктурной эволюции в самом волокне при его термообработке. Наличие покрытия на поверхности волокна слабо влияет на его прочностные характеристики. Учитывая температуру кристаллизации HfGeO_4 , полученного методом соосаждения (глава 3), нанесение покрытий на SiC волокна проводилось при более низкой температуре (900 °С). Механические испытания показали, что средняя характеристическая прочность модифицированных волокон практически сравнима с данными для исходных необработанных волокон (рис. 13). Таким образом, нанесение покрытия не приводит к деградации механической прочности волокон.

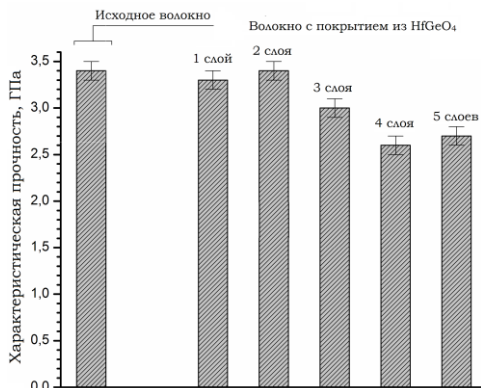


Рис. 13. Усредненные значения характеристической прочности немодифицированного и различных типов модифицированного при 900°C волокна. Покрытия получены из золь с концентрацией 0.1 М.

Качественная оценка влияния покрытий на характер взаимодействия компонентов в SiC/SiC_f композитах была проведена с помощью СЭМ снимков поверхностей излома миникомпозитов, армированных исходными и модифицированными волокнами. Поверхности излома композитов без покрытий имеют слабоветвленную структуру, не наблюдалось 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 (рис. 14 а). Аналогичная картина наблюдается и после введения одного слоя покрытия HfGeO₄ (рис. 14 б).

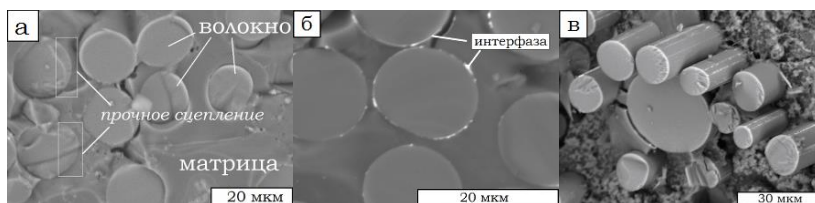


Рис. 14. Поверхности излома SiC/SiC_f композитов без интерфазы (а), с одним слоем (б) и 4-слойным покрытием из HfGeO₄ (в)

На снимках поверхностей излома композитов, армированных волокном с многослойными покрытиями HfGeO₄, наблюдаются характерные для псевдопластичного типа разрушения признаки: сложная разветвленная структура поверхности и вытягивание волокон из матрицы (рис. 14 в). Анализ СЭМ снимков изломов с одним слоем покрытия показал, что отделение волокна от матрицы происходит всегда таким образом, что покрытие остается на поверхности волокна (данные ЭДС). В случае излома композитов, армированных волокнами с двумя и более слоями покрытий, интерфаза обнаруживается как на поверхности волокон, так и матрицы. Таким образом, можно заключить, что

многослойная интерфаза более прочно связывается с волокном, чем с матрицей, при этом имеет относительно слабую внутреннюю связь между слоями.

С помощью метода микроиндентирования была проведена оценка прочности связи волокна с матрицей в зависимости от количества слоев в покрытии (измерение напряжения, при котором происходит отделение волокна от матрицы и его сдвиг). Индентирование композитов, армированных волокнами без покрытия, показало, что сдвиг волокон не происходит даже при максимально допустимой нагрузке индентора. Для композитов с многослойной интерфазой такой сдвиг происходит (рис. 15), причем значения напряжения сдвига волокна снижаются с увеличением количества слоев интерфазы.

Таким образом, представленные результаты позволяют сделать заключение, что снижение напряжения сдвига в SiC/SiC_f композитах с многослойной интерфазой HfGeO_4 , состоящей из нескольких слоев, обусловлено относительно слабой межслоевой связью, а не собственными внутренними механизмами германата гафния, которые могли бы реализоваться вследствие его слоистой структуры.

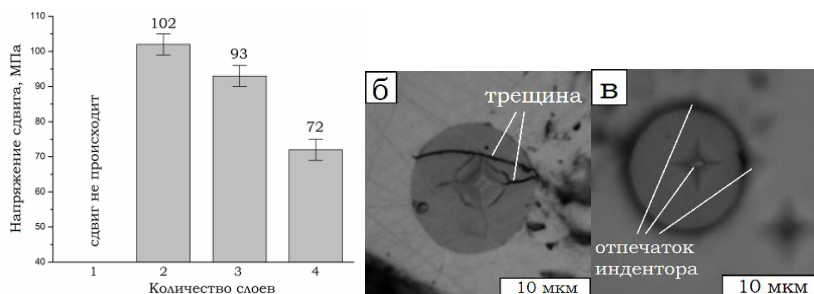


Рис. 15. Зависимость напряжения сдвига волокна от количества слоев в интерфазе (а) и СЭМ снимки композитов без интерфазы (б), с многослойной интерфазой (в)

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 5%. 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.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. 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. Inter.* – 2017. – V. 43. – P. 4166–4174.

2. Уткин, А.В. Тонкие пленки на основе германатов циркония и гафния на SiC волокнах / А.В. Уткин, В.Э. Прокип, Н.И. Бакланова // Неорган. Материалы – 2015. – Т. 51. – С. 1135–1141.
3. Prokip, V. Synthesis of zirconium and hafnium germanates from mechanically activated oxides / V. Prokip, A. Utkin, N. Baklanova, A. Cherkov, B. Zaitsev, A. Mikheev // Ceram. Inter. – 2015. – V. 41. – P. 7963–7970.
4. 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.
5. Прокип В.Э., Уткин А.В., Михеев А.Н., Бакланова Н.И. Способ получения порошкового материала на основе германатов тугоплавких металлов. Патент РФ №2564363. Оpubл. 27.09.2015. Бюлл. № 27, 8 с.

Тезисы докладов:

1. Прокип В.Э. Физико-химическое исследование системы $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$ // Студент и научно-технический прогресс: тез. докл. L юбилейной Междунар. науч. студ. конф. 13-19 апреля 2012 г. – Новосибирск, 2012. – С. 182.
2. Прокип В.Э., Уткин А.В. Синтез и физико-химическое исследование германатов гафния и тонких покрытий на их основе // Студент и научно-технический прогресс: тез. докл. LI Междунар. науч. студ. конф. 12-18 апреля 2013 г. Новосибирск, 2013. – С. 150.
3. Prokip V., Utkin A., Baklanova N. Hafnium germanates: synthesis and properties // The 3rd Russia-Japan workshop “Problems of advanced materials” (Novosibirsk, Russia, 8-10 October 2013): Book of abstracts. Novosibirsk, 2013. – P. 49.
4. Прокип В.Э. Изучение влияния механохимической обработки на образование германата гафния HfGeO_4 из оксидов // Студент и научно-технический прогресс: тез. докл. LII Междунар. науч. студ. конф. 11-18 апреля 2014 г. Новосибирск, 2014. – С. 143.
5. Prokip V., Utkin A., Baklanova N. Mechanochemically-activated synthesis of hafnium germanate // VIII International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying (Krakow, Poland, 22-26 June 2014): Book of abstracts. Krakow, 2014. – P. 66.
6. Prokip V., Utkin A., Baklanova N. Surface and properties of sol-gel derived HfGeO_4 films // INTERFINISH-SERIA 2014 (Novosibirsk, Russia, 30 June – 4 July): Book of abstracts. Novosibirsk, 2014. – P. 49.
7. Utkin A., Prokip V., Baklanova N. Synthesis of ZrGeO_4 and HfGeO_4 // Sixteen Annual Conference YUCOMAT 2014 (Herceg Novi, Montenegro, 1-5 September 2014): Book of abstracts. Herceg Novi, 2014. – P. 74.

8. Прокип В.Э., Уткин А.В., Бакланова Н.И. Формирование и свойства тонких пленок HfGeO_4 на волокнах SiC // Наука. Технологии. Инновации. Часть 4: тез. докл. VIII Всеросс. науч. конф. мол. учен. 2-6 декабря 2014 г. Новосибирск. – С. 191.
9. Prokip V.E., Utkin A.V., Baklanova N.I. Multiple hafnium germanate interphase for SiC/SiC_f composites // 7-th International Conference on Chemistry and Chemical Education “Sviridov Readings” (Minsk, Belarus, 7-11 April 2015): Book of abstracts. Minsk, 2015. – P. 93.
10. Prokip V.E., Utkin A.V., Baklanova N.I. Fabrication and properties of hafnium germanate interphase for silicon carbide matrix composites reinforced by silicon carbide fibers // Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций: тез. докл. Междунар. конф. 21-25 сентября 2015 г. – Томск, 2015. – С. 193.
11. Прокип В.Э., Уткин А.В., Бакланова Н.И. Низкотемпературные методы синтеза германатов тугоплавких металлов // Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов: тез. докл. II Всерос. конф. 25-28 октября 2015 г. – Новосибирск, 2015. – С. 80.
12. Прокип В.Э., Уткин А.В., Бакланова Н.И. Методы синтеза германатов гафния и циркония для различных приложений // Химические проблемы современности: тез. докл. Междунар. науч. конф. студ., аспи. и мол. учен. 16-18 мая 2016 г. – Донецк, 2016. – С. 79.
13. Прокип В.Э., Шаяпов В.Р., Бакланова Н.И. Функциональные свойства HfGeO_4 , синтезированного различными методами // Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016: тез. докл. Всерос. конф. 20-23 сентября 2016 г. – Екатеринбург, 2016. – С. 261.

Благодарность

Автор работы выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Н.И. Баклановой, а также сотрудникам ИХТТМ 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 за помощь в проведении исследований и полезное обсуждение результатов. Автор выражает 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) за помощь в проведении исследований.