На правах рукописи

Уткин Алексей Владимирович

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ $Zr_{1-x}Ge_xO_2$ И ТОНКИХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.

Научный руководитель: доктор химических наук,

старший научный сотрудник Бакланова Наталья Ивановна

Официальные оппоненты: Зырянов Владимир Васильевич,

доктор химических наук, старший научный сотрудник Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск

Дульцев Федор Николаевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник

Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, г. Новосибирск

Ведущая организация Федеральное государственное

бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,

г. Новосибирск

Защита состоится 25 декабря 2013 г. в 10-00 на заседании диссертационного совета Д 003.044.01 в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН по адресу: 630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

Автореферат разослан «25» ноября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета кандидат химических наук

Шахф Шахтшнейдер Т.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Керамические композиционные материалы (ККМ) с карбидокремниевой матрицей, армированные карбидокремниевыми волокнами (SiC/SiC_f-композиты), обладают уникальными термомеханическими удельными характеристиками, благодаря которым находят применение в качестве легких, высокопрочных и жаростойких конструкционных материалов.

Установлено, что термомеханическое поведение керамического композита зависит от процессов, происходящих на границе волокно – матрица. Для того чтобы сделать эти процессы управляемыми и контролируемыми, в ККМ вводится интерфаза – тонкое покрытие на каждом индивидуальном волокне. Несмотря на интенсивные исследования в этой области, полностью подходящей интерфазы для ККМ пока не разработано. Существует несколько проблем в области разработки и исследования интерфазных материалов. Первая из них связана с конструированием новых видов твердофазных соединений и материалов. Недостаточность фундаментальных знаний о свойствах и строении многих твердых которые потенциально могли бы выступать интерфазные материалы, тормозит решение этой проблемы. Вторая проблема связана с разработкой новых или адаптацией известных твердофазных соединений методов синтеза И материалов, позволяющих нанести равномерное покрытие на подложку сложной формы - жгуты, состоящие из нескольких сотен отдельных SiC волокон, имеющих диаметр 7 - 20 мкм. Далее, для установления взаимосвязи «интерфаза - поведение композита» качественно количественно И охарактеризовать структуру и свойства границы раздела в композите. Ввиду того, что объемная доля интерфазы в композите крайне необходимо использовать специальные прецизионные методы исследования.

В качестве объекта исследования была выбрана система Zr₁. $_{x}$ Ge $_{x}$ O₂ (x = 0; 0,25; 0,5). Действительно, германаты циркония (Zr₁-= 0,25; 0,5) отвечают основным требованиям, интерфазным материалам (термостойкость, предъявляемым к устойчивость, окислительная слоистая структура, деформируемость), поэтому МОГУТ рассматриваться потенциальные кандидаты на эту роль. Сведения об этой системе

весьма малочисленны и иногда противоречивы. Диоксид циркония ($Zr_{1-x}Ge_xO_2$, x=0) уже исследовался как интерфейсное покрытие на SiC волокне, однако требование контроля и управления за процессами на границе волокно-матрица диктует необходимость создания новых принципов построения интерфазы с его участием.

Таким образом, актуальность работы обусловлена важными фундаментальными и прикладными аспектами, которые включают разработку методов получения и физико-химическое исследование новых интерфазных материалов на основе соединений $Zr_{1-x}Ge_xO_2$ (x = 0,25; 0,5) со слоистой структурой, разработку методов получения этих соединений в виде тонких покрытий на волокнах, комплексное исследование свойств наноразмерных покрытий, а также испытания изучаемых соединений непосредственно в композитах.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Института химии твердого тела и механохимии СО РАН и была поддержана грантами Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научнотехнической сфере № 18У/01-11 и 18У/04-12, Государственным контрактом с Федеральным агентством Роскосмос № 2.18.1, интеграционным проектом ОХНМ РАН № 5.2.1.

Цель настоящей работы: разработка способов синтеза и комплексное физико-химическое исследование свойств соединений $Zr_{1-x}Ge_xO_2$ ($x=0;\ 0.25;\ 0.5$) в объемном состоянии и в виде наноразмерных покрытий на SiC волокнах.

Задачи работы:

- 1. Разработка способов синтеза соединений $Zr_{1-x}Ge_xO_2$ различными химическими методами и исследование закономерностей их образования.
- 2. Комплексное физико-химическое исследование фазовых равновесий в системе ZrO_2 - GeO_2 .
- 3. Изучение термических свойств соединений Zr_3GeO_8 и $ZrGeO_4$, установление закономерностей термических превращений.
- 4. Разработка способов синтеза $Zr_{1-x}Ge_xO_2$ соединений в виде тонких покрытий на карбидокремниевых волокнах.

- 5. Установление связи между условиями синтеза и свойствами полученных покрытий и модифицированных волокон.
- 6. Определение влияния многослойных интерфаз и интерфаз со слоистой структурой на характер взаимодействия «SiC матрица—SiC волокно»

Научная новизна:

- Впервые проведено комплексное физико-химическое исследование системы ZrO_2 - GeO_2 . Установлено существование в системе ZrO_2 - GeO_2 твердых растворов замещения со структурами t- ZrO_2 , Zr_3GeO_8 и $ZrGeO_4$. Методом полнопрофильного рентгенофазового анализа уточнены их области гомогенности.
- Впервые методом фотоэмиссионного термического анализа изучено термическое поведение германатов циркония $ZrGeO_4$ и Zr_3GeO_8 вплоть до температуры $2300^{\circ}C$. Установлена стадийность и предложена схема термического разложения германатов.
- Разработан новый способ синтеза стабильных пленкообразующих золей германатов циркония с использованием методов соосаждения из раствора и высокоинтенсивной ультразвуковой обработки.
- C помощью комплекса физико-химических методов получена база данных по морфологии, топографии, фазовому и элементному составу многослойных ZrO_2 покрытий и $ZrGeO_4$ покрытий на SiC волокнах.
- Предложена концепция многослойного устройства интерфазы из диоксида циркония со слабой связью между слоями и продемонстрирована ее эффективность в SiC/SiC_f композитах.
- Исследовано влияние слоистой интерфазы из германата циркония на характер взаимодействия на границе раздела волокно/матрица в SiC/SiC композитах.

Практическая значимость:

- Оптимизированы методики синтеза соединений $ZrGeO_4$ и Zr_3GeO_8 , полученных прямым взаимодействием диоксидов германия и циркония, а также методом соосаждения из водных растворов.
- Изучено термическое поведение германатов циркония, определены температуры и продукты их термического разложения, на основе чего предложено использование этих соединений в

качестве высокотемпературных теплозащитных покрытий. Получено положительное решение по заявке N_{\odot} 2012111057/11(016629) от 22.03.2012. Рос. Федерация: МПК B64G 1/58, B64C 1/38, F42B 15/34 / Бакланова Н.И., Уткин А.В. «Термостойкая система теплозащиты поверхности гиперзвуковых летательных или возвращаемых космических аппаратов».

- Разработан новый получения способ стабильных пленкообразующих золей, содержащих водных смешанные гидратированные формы диоксидов циркония и германия. Способ диоксидов соосаждении c последующей высокоинтенсивной ультразвуковой обработкой. Способ позволяет наносить покрытия на различные подложки, включая непрерывные микроволокна.
- Получены однородные покрытия толщиной 50-500 нм на основе диоксида и германата циркония на карбидокремниевом микроволокне, в том числе, многослойные ZrO_2 покрытия. Поверхностная модификация не приводит к существенному изменению разрывной прочности модифицированных волокон, что позволяет рекомендовать предложенный способ для создания технологических подходов модификации конструкционных волокон.
- Предложены новые подходы к дизайну интерфаз для SiC/SiC композитов, в том числе концепция многослойного строения интерфазы со слабой межслоевой связью. Предложенные подходы могут быть применены к большому кругу перспективных окислительно-устойчивых интерфазных материалов для керамических композитов.

На защиту выносятся:

- способы и параметры синтеза соединений $Zr_{1-x}Ge_xO_2$ в объемном и тонкопленочном состоянии;
- результаты фазового анализа системы ZrO_2 - GeO_2 и границы областей гомогенности t- ZrO_2 , $ZrGeO_4$, Zr_3GeO_8 фаз;
- термические свойства германатов циркония, стадийность и схема их термического разложения;
- результаты исследования функциональных свойств SiC волокон с покрытиями из диоксида и германата циркония;
- модели влияния полученных интерфаз на характер поведения на границе раздела матрица/волокно в композитах.

Апробация работы. Материалы диссертации представлены на различных международных и российских конференциях, форумах и семинарах: The 3rd Russia – Japan Workshop "Problems of advanced materials" (Новосибирск, 2013), 14th European Conference on Solid State Chemistry (Бордо, Франция, 2013), Всероссийская научная конференция международным участием c «Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, 2012), III Международная научно-практическая конференция «КерамСиб 2011» (Новосибирск, 2011), International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (Байройт, Германия, 2010), Всероссийская конференция «Золь-гель синтез неорганических гибридных исследование соединений. функциональных материалов и дисперсных систем» (Санкт-Петербург, 2010), 8th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass (Ванкувер, Канада, 2009), Международная конференция HighMatTech – 2009 (Киев, Украина, 2009), Первая Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодёжи «Функциональные наноматериалы для космической техники» (Москва, 2009), IV Международная научная школаконференция «Фундаментальное и прикладное материаловедение» (Барнаул. 2009). XLVII. XLIX Международная научная конференция «Студент студенческая И научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2009, 2011), Ежеголная научная конференция Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (Новосибирск, 2009, 2010, 2011, 2012).

Личный вклад автора заключается в поиске информации, обобщении и систематизации литературных данных, непосредственном выполнении синтеза всех соединений, покрытий и композитов, подготовке образцов к анализу, анализе образцов методами СЭМ и ЭДС, механических испытаниях волокон и композитов, обработке и интерпретации полученных результатов.

Исследования образцов методами СЭМ, ЭДС, АСМ, РФА, ФЭТА, ДТА и КР-спектроскопии проведены специалистами ИХТТМ СО РАН, ИГМ СО РАН, ИНХ СО РАН, ГНЦ ВБ «Вектор» 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.

Публикации. Результаты работы изложены в 18 публикациях, из них: 5 статей в российских и международных журналах, рекомендованных ВАК, 2 статьи в сборниках трудов конференций, 11 тезисов докладов в сборниках российских и международных конференций.

Объем и структура работы Работа представлена на 126 страницах, содержит 60 рисунков, 2 таблицы и состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (109 наименований).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована ее цель, основные задачи, определены научная новизна и практическая значимость диссертационной работы, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации проведен обзор литературных данных, относящихся к разработанным на данный момент SiC/SiC интерфазным материалам ДЛЯ композитов. внимание уделено рассмотрению роли интерфазы в управлении поведением термомеханическим композита, сформулированы требования интерфазе, отмечены ИХ сложность К противоречивость. Далее приводится критический анализ разработанных к настоящему времени интерфаз, делается вывод о интерфазных необходимости поиска новых материалов перспективными свойствами и приводится обоснование выбора объектов исследования – перспективных интерфазных материалах на основе тетрагонального диоксида циркония t-ZrO₂ и германата циркония ZrGeO₄. В заключительной части главы сформулирована цель работы.

Во второй главе изложена экспериментальная часть работы. Описаны использованные методики синтеза соединений $Zr_{1-x}Ge_xO_2$ в объемном состоянии. Первая методика заключается в прямом взаимодействии диоксидов циркония и германия при высокой температуре. Суть второй методики заключается в соосаждении

концентрированным раствором аммиака осадков гидратированных форм оксидов из водного раствора оксохлорида циркония и водно-аммиачного раствора диоксида германия и их последующей термообработке.

Процессы $Zr_{1-x}Ge_xO_2$ синтеза соединений описанными методами, были изучены с помощью методов дифференциального термического анализа (ДТА, калориметр/термовесы Netzsch STA масс-спектрометром Netzsch 449 **OMS** 403D), термогравиметрического анализа (ТГ), рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр Bruker D8 Advance с высокотемпературной камерой Anton Paar HTK-1200N), спектроскопии комбинационного рассеяния (КР, спектрометр Bruker RFS 100/S), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ. высокого разрешения микроскопы LEO 1430VP и Tescan Mira 3LM).

Исследование нестехиометричности соединений $Zr_{1-x}Ge_xO_2$ и определение границ их областей гомогенности проведено с помощью полнопрофильного рентгенофазового анализа и уточнения параметров элементарной ячейки методом Ритвельда.

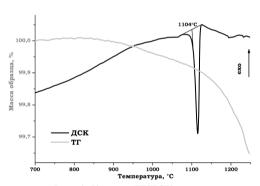
Описаны особенности метода фотоэмиссионного термического анализа (Φ TA), приведено описание процедур исследования термических свойств германатов циркония ZrGeO₄ и Zr₃GeO₈ до температуры 2300°C, исследования твердых и газообразных продуктов их термических превращений с помощью методов атомно-эмиссионной спектроскопии (AЭС ИСП, спектрометр Thermo Scientific iCAP-6500), КР спектроскопии и Р Φ A.

Описана новая методика синтеза покрытий из ZrGeO₄ на SiC волокнах с помощью методов соосаждения из растворов и последующей высокоинтенсивной ультразвуковой осадков в водной среде. Описана методика синтеза однородных однофазных и многослойных покрытий из t-ZrO₂. Приведены методы исследования морфологии, топографии (атомно-силовая микроскопия, SolverP47Bio, NT-MDT), элементного и фазового состава полученных покрытий. Измерение разрывной прочности 100 отдельных волокон каждого типа проведено с помощью механического испытательного комплекса Instron Полученные данные для исходных и модифицированных волокон были статистически обработаны с помощью одномодального двухпараметрического критерия Вейбулла.

Приведена методика получения однонаправленных модельных SiC композитов, армированных исходными и модифицированными заключающаяся волокнами, В пропитке жгута суспензией или расплавом кремнийорганического полимера с последующим его пиролизом. Описаны методики качественного (СЭМ анализ сечений разрушения композитов) (индентирование) количественного исследования влияния разработанных интерфазных материалов на характер разрушения композитов.

В третьей главе приведены результаты исследования процессов образования, физико-химических и термических свойств соединений $Zr_{1-x}Ge_xO_2$ в объемном состоянии.

Исследование процесса взаимодействия диоксидов циркония и германия с помощью методов ТГ/ДТА, РФА и спектроскопии КР показало, что реакция начинается после плавления диоксида германия (рис. 1). Реакция взаимодействия протекает довольно



Puc. 1. Кривые ТГ/ДСК нагрева смеси ZrO₂: GeO₂

скорость лимитируется твердофазной диффузией реагентов через слой продукта, в результате чего максимальный выход продуктов составил 96-98%, основной примесью является

исходный

циркония.

медленно, так как ее

Методами ТГ/ДТА

диоксид

(рис. 2a), *in situ* РФА (рис. 2б) и КР спектроскопии исследован процесс образования германатов циркония, полученных соосаждением из растворов оксохлорида циркония и диоксида германия.

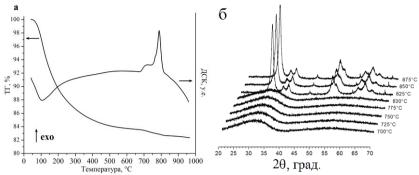


Рис. 2. Кривые $T\Gamma/DCK$ (a) и in situ- $P\Phi A$ (б) нагрева ксерогеля $ZrGeO_4$

Ксерогели представляют собой аморфные фазы вплоть до температуры 700°С. Процесс кристаллизации германатов циркония происходит в интервале температур 800-850°C, в результате чего однофазные нанокристаллические формируются германаты циркония. подтверждается данными ТГ/ДТА, РΦА спектроскопии КР. Более низкая по сравнению с методом прямого взаимодействия температура образования германатов обусловлена, по-видимому, перемешиванием компонентов на молекулярном

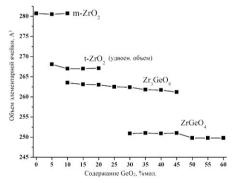


Рис. 3. Изменение объемов элементарной ячейки в зависимости от содержания GeO_2

уровне в процессе соосаждения.

Для установления существования В системе ZrO₂-GeO₂ твердых растворов и уточнения границ областей их гомогенности проведены расчеты объемов элементарной ячейки V (рис. 3), так как ЭТОТ параметр является наиболее показательным при анализе растворов твердых исследованной системе.

Результаты расчетов свидетельствуют о наличии в системе трех твердых растворов на основе t- ZrO_2 , Zr_3GeO_8 и $ZrGeO_4$. Состав твердых растворов меняется в пределах $Zr_{0.98}Ge_{0.02}O_2 - Zr_{0.92}Ge_{0.08}O_2$, $Zr_{3,2}Ge_{0,8}O_8 - Zr_{2,8}Ge_{1,2}O_8$, $Zr_{1,1}Ge_{0,9}O_4 - ZrGeO_4$, соответственно. Полученные данные отличаются от данных, приведенных в более

ранних работах, что связано с использованием в данной работе прямых и более точных методов исследования фазовых равновесий.

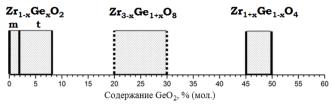


Рис. 4. Границы областей гомогенности соединений $Zr_{1-x}Ge_xO_2$, полученных при 1300°С.

Методом ФТА исследовано термическое поведение германатов циркония Zr₃GeO₈ и ZrGeO₄ до температуры 2300°C. Благодаря конструктивным особенностям установки методики эксперимента было минимизировано влияние неравновесных Для термических процессов. установления закономерностей превращений обоих германатов термических был комплексный анализ твердых и газообразных продуктов методами химического анализа, РФА, СЭМ и КР спектроскопии (рис. 5б).

На термических кривых нагрева (рис. 5а) наблюдается снижение мошности теплового излучения образцов ~1630°C ~1840°C для Zr₃GeO₈ температурах ZrGeO₄. соответственно, что свидетельствует 0 протекании эндотермических процессов при указанных температурах.

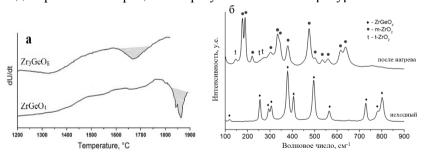


Рис. 5. Кривые ФТА (а) нагрева германатов циркония и спектры КР (б) ZrGeO₄ до и после термообработки

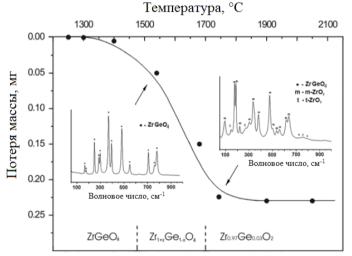
Отмеченные процессы сопровождаются интенсивным образованием газообразного диоксида германия, который конденсируется на охлаждаемых участках камеры, что

свидетельствует о том, что обнаруженные процессы представляют собой термическое разложение германатов циркония. Продуктами термического разложения являются твердый диоксид циркония (смесь m- и t- фаз) и газообразый диоксид германия. Разложение германатов можно описать схемами 1 и 2, составленными по уравнениям материального баланса:

$$ZrGeO_4 \rightarrow Zr_{0.97}Ge_{0.03}O_2 + GeO_2 \uparrow \tag{1}$$

$$Zr_3GeO_8 \rightarrow Zr_{0.98}Ge_{0.02}O_2 + GeO_2\uparrow$$
 (2)

Для более детального изучения разложения германатов циркония были проведены эксперименты по пошаговому нагреву образцов до промежуточных температур, совмещенные с качественным и количественным исследованием образцов на каждом шаге (рис. 6).



Puc. 6. Потеря массы ZrGeO₄ в зависимости от температуры (пошаговый эксперимент). На вставках приведены спектры KP продуктов, соответствующих определенному шагу нагрева.

В результате проведенных исследований было установлено, что разложение германатов циркония протекает в две последовательные стадии. На первой стадии происходит частичное разложение германатов с выделением в газовую фазу диоксида германия, сопровождающееся отклонением состава твердых

продуктов от стехиометрии без изменения их структуры (схемы 3 и 4):

$$ZrGeO_4 \rightarrow Zr_{1,14}Ge_{0,86}O_4 + GeO_2 \uparrow$$
 (3)

$$Zr_3GeO_8 \rightarrow Zr_{3,8}Ge_{0,2}O_8 + GeO_2 \uparrow$$
 (4)

Ha второй стадии разложения происходит выделение оставшегося количества диоксида германия в газовую фазу. сопровождающееся изменением структуры твердой образованием диоксида циркония (реакции 1 и 2). Было показано, что температура начала первой стадии разложения ZrGeO₄ зависит от внешнего давления и составляет 1510, 1480 и 1400°C давлений 8,0, 3,5 и 1,0 атм, соответственно. Этот результат указывает на непосредственное образование газообразного диоксида германия и позволяет отнести реакции термического разложения германатов к реакциям типа инконгруэнтного разложения.

В четвертой главе описаны результаты исследования функциональных свойств покрытий из t-ZrO $_2$ и ZrGeO $_4$ на карбидокремниевых волокнах, а также рассматривается влияние поверхностной модификации волокон на характер взаимодействия компонентов SiC/SiC композитов.

С помощью методов СЭМ (рис. 7а - г) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) показано, что предложенная методика позволяет получать однородные по длине волокна многослойные покрытия из t-ZrO $_2$ с толщиной слоя \sim 50 нм, состоящие из плотноупакованных вытянутых зерен, образующих столбчатую структуру покрытия (рис. 7 г).

Данные спектроскопии KP подтверждают, что покрытия состоят из однофазного t-ZrO₂. Слои в покрытии образуют слабую связь друг с другом, что подтверждается данными СЭМ (рис. 7 в). Шероховатость поверхности, определенная с помощью АСМ, составляет \sim 3 нм. Можно полагать, что низкие значения шероховатости будут способствовать более легкому отделению и сдвигу волокна относительно матрицы в процессе разрушения композитов.

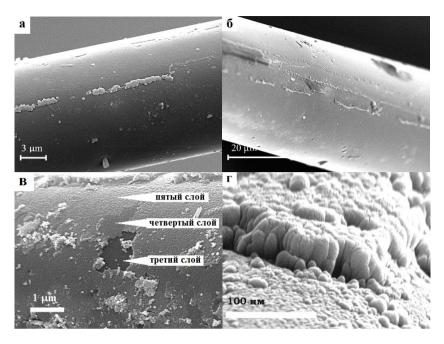


Рис. 7. СЭМ снимки волокон с покрытиями из t- ZrO_2 : однослойное покрытие (а); трехслойное покрытие (б); деламинация покрытия (в); детали микроструктуры покрытия (г)

Методами СЭМ и РФА показано, что разработанная методика получения покрытий из ZrGeO₄ позволяет получать однородные однофазные покрытия из германата циркония и контролировать их толщину путем изменения концентрации исходного золя (рис. 8). С помощью разработанной методики были получены покрытия толщиной от 150 до 400 нм, состоящих преимущественно из сферических зерен размером 50-100 нм. Однофазность состава РФА. покрытия подтверждается методом Увеличение концентрации исходного золя приводит не только к увеличению толщины покрытия, но и к усилению неоднородности морфологии покрытия. Так, на поверхности волокон появляются крупные наросты и протяженные трещины.

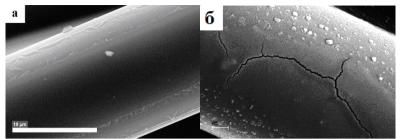


Рис. 8. СЭМ снимки волокон с покрытиями из ZrGeO₄, полученными из золей различных концентраций: a -0,02M; δ - 0,1M

Так как SiC волокно выполняет в композите армирующую функцию. необходимо. чтобы используемые процедуры модификации волокна не приводили к значительному падению его прочности. Для определения влияния процессов модификации волокна на его механические свойства были произведены статистическая обработка расчеты измерения, механической прочности отдельных волокон для каждого типа образцов. Полученные данные (рис. 9) свидетельствуют о том, что процесс нанесения покрытий приводит к снижению прочности волокна на ~30%, однако данный эффект, как было показано, связан с протеканием процессов микроструктурной эволюции в самом волокне при его термообработке при 950°C. Наличие покрытия на поверхности волокна практически не влияет на его прочностные характеристики.

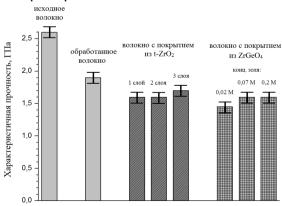


Рис. 9. Характеристичная прочность немодифицированного и модифицированного волокна.

Прочность волокон, прошедших термообработку, остается на достаточно высоком уровне, чтобы эффективно выполнять армирующую функцию в композитах. Статистический анализ данных по измерению прочности и СЭМ снимки сечений излома волокна свидетельствуют о том, что разрушение SiC волокон контролируется дефектами на поверхности волокна, такими как микротрещины, поры или агрегаты зерен волокна.

Качественная оценка влияния разработанных интерфазных материалов на свойства SiC/SiC композитов была проведена с помощью изучения СЭМ снимков сечений излома модельных композитов без интерфазы и с интерфазами из $ZrGeO_4$ и многослойного t- ZrO_2 . Поверхности излома композитов без интерфазы имели слаборазветвленную структуру, не наблюдалось вытягивания волокон из матрицы и отклонения трещин на границе матрица/волокно, что свидетельствует о хрупком характере разрушения таких композитов (рис. 10~a).

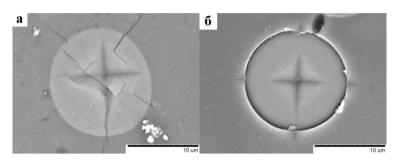
Напротив, на снимках поверхностей излома композитов, армированных волокном с $ZrGeO_4$ покрытиями (рис. 10 в) и многослойными t- ZrO_2 покрытиями (рис. 10 б), наблюдались характерные для вязкого разрушения признаки, а именно, сложная разветвленная структура поверхности излома, отклонение микротрещин на границе матрица/волокно и вытягивание волокон из матрицы. Эти особенности качественно свидетельствуют о влиянии введенной интерфазы на характер разрушения композита и увеличении его трещиностойкости.

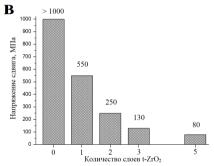


Рис. 10. Поверхности излома SiC/SiC композитов без интерфазы (a), с многослойной интерфазой из t-ZrO (б) и с интерфазой из $ZrGeO_4$ (в)

Для композитов, армированных волокнами с многослойными покрытиями из t-ZrO₂, была проведена полуколичественная оценка прочности связи волокна с матрицей в зависимости от количества слоев в покрытии. Методика заключалась в приложении к волокну

продольной механической нагрузки с помощью микроиндентора и последующего измерения напряжения, при котором происходило отделение волокна и его сдвиг относительно SiC матрицы (рис. 11а, б). Результаты измерений показали, что значения напряжения сдвига волокна снижаются с увеличением количества слоев в интерфазе (рис. 11в). Так, для образцов композитов с пятислойной интерфазой значение оказалось примерно в 12 раз меньше, чем то, которое было измерено в композите без интерфазы.





Puc. 11. СЭМ снимки композитов без интерфазы (а) и трехслойной (б) интерфазой после микроиндентирования. Зависимость напряжения сдвига от количества слоев (в).

Представленные результаты свидетельствуют о перспективности разработанных интерфаз на основе тетрагонального оксида циркония и германата циркония для использования в композитах с керамической матрицей.

выводы

- 1. Впервые систематически исследованы соединения, образующиеся в системе ZrO_2 - GeO_2 путем прямого взаимодействия диоксидов циркония и германия, а также методом соосаждения. Изучены физико-химические свойства этих соединений в объемном состоянии и в виде тонких покрытий на микроволокнах.
- 2. Показано, что прямое взаимодействие диоксидов циркония и происходит при температурах выше температуры GeO₂ (1115°C). Максимальный плавления германатов выход циркония ($ZrGeO_4$ и Zr_3GeO_8) составляет 96-98 % (масс.). низкотемпературный способ синтеза однофазных соединений $Zr_{1-x}Ge_xO_2$ (x= 0,25; 0,5), основанный на соосаждении Установлено, что раствора. кристаллизация германатов циркония происходит при температурах 800-850°C.
- 3. Подтверждено существование в системе ZrO_2 - GeO_2 трех твердых растворов замещения, основанных на структурах t- ZrO_2 , Zr_3GeO_8 , $ZrGeO_4$. Уточнены границы их областей гомогенности.
- 4. Исследовано термическое поведение германатов циркония до температуры 2300° С. Показано, что $ZrGeO_4$ и Zr_3GeO_8 разлагаются при температурах $\sim 1840^{\circ}$ С и $\sim 1630^{\circ}$ С, соответственно. Установлена стадийность разложения. На первой стадии происходит частичное разложение германатов с выделением в газовую фазу диоксида германия, сопровождающееся отклонением состава твердых продуктов от стехиометрии без изменения их структуры. На второй стадии происходит выделение оставшегося количества диоксида германия в газовую фазу, сопровождающееся изменением структуры твердой фазы и образованием диоксида циркония.
- 5. Разработаны методики синтеза пленкообразующих золей, с получены однородные однофазные использованием которых наноразмерные покрытия из ZrGeO₄ и многослойные покрытия из t-ZrO₂ на SiC волокнах. Показано, что увеличение концентрации золя приводит к возрастанию неоднородности морфологии ZrGeO₄ покрытий. Установлено, что предложенные условия образования многослойных t-ZrO $_2$ покрытий приводят к формированию покрытий с однородной морфологией, низкой шероховатостью и слабой связью между слоями. Показано, что прочность модифицированных волокон остается на достаточно высоком

уровне, чтобы эффективно выполнять армирующую функцию в композитах.

6 Получены однонаправленные SiC/SiC модельные композиты, армированные исходными и модифицированными волокнами. Показано, что введение в композит интерфаз на основе $Zr_{1-x}Ge_xO_2$ способствует вязкому соелинений Установлено. напряжение композитов. что слвига относительно матрицы в SiC/(t-ZrO₂)_n/SiC композитах существенно уменьшается при увеличении количества слоев в интерфазе ввиду слабой связи между ее слоями и их низкой шероховатости.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендуемых ВАК:

- 1. 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.
- 2. Utkin, A.V. High temperature behavior of zirconium germanates / A.V. Utkin, I.G. Vasilyeva, N.I. Baklanova // J. Solid State Chem. $-2013.-V.\ 201.-P.\ 256-261.$
- 3. 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. $-2011.-V.\ 205.-P.\ 2724-2729.$
- 4. Уткин, А.В. Фазовый анализ системы ZrO_2 - GeO_2 / А.В. Уткин, Н.В. Булина, И.В. Беленькая, Н.И. Бакланова // Неорган. Материалы 2012. Т. 48. С. 694-699.
- 5. Уткин, А.В. Формирование и исследование многослойного ZrO_2 покрытия на карбидокремниевых волокнах для SiC/SiC композитов / А.В. Уткин, А.А. Матвиенко, А.Т. Титов, Н.И. Бакланова // Неорган. Материалы 2011. T. 47. C. 1176—1181.

Статьи в сборниках трудов конференций:

- 6. Уткин, А.В. Формирование и дизайн ZrO_2 интерфазы для SiC/SiC композитов / А.В. Уткин, А.А. Матвиенко, Н.И. Бакланова, Н.З. Ляхов // Ползуновский альманах, -2009. -№ 2 C. 50-53.
- 7. Уткин, А.В. Наноструктурированная многослойная интерфаза для высокотемпературных керамических волокнистых

композитов / А.В. Уткин, Н.И. Бакланова // Функциональные наноматериалы для космической техники: материалы Первой Всерос. конф. с элем. науч. школы для молод. 24-26 ноября 2009 г. – Москва, 2009. – С. 172-180.

Тезисы докладов:

- 8. Utkin, A.V. Zirconium Germanates: Synthesis, Stoichiometry and Thermal Behavior / A.V. Utkin, N.I. Baklanova, I.G. Vasilieva // 14th European Conference on Solid State Chemistry (Bordeaux, France, 7-10 July 2013): Book of abstracts. Bordeaux, 2013. P. 186.
- 9. Utkin, A.V. Multiple Zirconia Interphase for SiC/SiC composites / A.V. Utkin, N.I. Baklanova / 7th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites. (Bayreuth, Germany, 20-22 September 2010): Book of abstracts. Bayreuth, 2010. P. 37.
- 10. Ceramic matrix composites: Influence of interfacial coatings for SiC and carbon reinforced fibers / N.I. Baklanova, A.A. Matvienko, A.V. Utkin, A.T. Titov, B.N. Zaitsev // 8th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (Vancouver, Canada, 31 May 5 June 2009): Book of abstracts. Vancouver, 2003. P. 52.
- 11. Utkin, A.V. Synthesis and characterization of zirconium germanates / A.V. Utkin, N.I. Baklanova // The 3rd Russia Japan workshop "Problems of advanced materials" (Novosibirsk, Russia, 8-10 October 2013): Book of abstracts. Novosibirsk, 2013. P. 57.
- 12. Уткин, А.В. Диоксид циркония интерфаза для SiC/SiC композитов / А.В. Уткин, А.А. Матвиенко, А.Т. Титов, Н.И. Бакланова // HighMatTech: тез. докл. Междунар. конф. 19-23 октября 2009 г. Киев, 2009. С. 302.
- 13. Уткин, А.В. Исследование фазовых превращений в системе ZrO_2 -Ge O_2 , полученной золь-гель методом / А.В. Уткин, Н.И. Бакланова // Золь-гель синтез и исследование неорганичеких соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем: тез. докл. перв. Всерос. конф. 22-24 ноября 2010 г. Санкт-Петербург, 2010. С. 218.
- 14. Исследование золь-гель оксидных покрытий на керамических волокнах для высокотемпературных композитов / Н.И. Бакланова, Т.М. Зима, А.В. Уткин // Золь-гель синтез и исследование неорганичеких соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем: тез. докл. перв. Всерос. конф. 22-24 ноября 2010 г. Санкт-Петербург, 2010. С. 19.

- 15. Уткин, А.В. Физико-химическое исследование систем ZrO_2 - GeO_2 и HfO_2 - GeO_2 // Байкальский материаловедческий форум: матер. Всерос. науч. конф. с междунар. участием 9-13 июля 2012 г. Улан-Удэ оз. Байкал (с. Максимиха), 2012. С. 69.
- 16. Уткин, А.В. Новая керамика на основе германатов циркония / Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение. (КерамСиб 2011): труды III Междунар. науч.-практ. конф. и спец. выставки 14-16 сентября 2011 г. Новосибирск, 2011. С. 89.
- 17. Уткин, А.В. Формирование и исследование ZrO_2 интерфейсного покрытия на SiC волокнах для композитов / Студент и научно-технический прогресс: тез. докл. XLVII Междунар. науч. студ. конф. 11-15 апреля 2009 г. Новосибирск, 2009-C 179
- 18. Уткин, А.В. Фазовые равновесия в системе ZrO_2 -GeO₂, полученной керамическим методом / Студент и научнотехнический прогресс: тез. докл. XLIX Междунар. науч. студ. конф. 16-20 апреля 2011 г. Новосибирск, 2011. С. 201.