

УДК 621.775.8

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-3-55-61

А.М. Зимичев¹, Е.П. Соловьева¹**ВОЛОКНО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ
ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПРИМЕНЕНИЯ (ОБЗОР)**

Представлен обзор источников литературы по получению и использованию волокон диоксида циркония. Керамика на основе диоксида циркония отличается низкой теплопроводностью, высокой температурой плавления, а также высокой химической стойкостью, особенно водо- и щелочестойкостью. В настоящее время разработчики рассматривают волокно диоксида циркония для использования в качестве высокотемпературной теплоизоляции.

Ключевые слова: оксид циркония, волокнообразующий раствор, высокотемпературная теплоизоляция, золь-гель технология.

Review of literature sources on receiving and use of zirconia fibers. The zirconia ceramics possesses low heat conductivity, high melting temperature, high chemical stability, especially water- and alkali resistance. Now developers consider zirconia fibers for use as high-temperature thermal insulation.

Keywords: zirconia, precursor, spinning solution, high temperature thermal insulation, sol-gel method.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Среди термостойких оксидных керамических волокон разработчики выделяют волокна оксида циркония как наиболее перспективные для применения в окислительной среде при высоких температурах (>1600°C). Прежде всего, интерес к диоксиду циркония обусловлен его высокотемпературными свойствами: низкой теплопроводностью, высокой температурой плавления, а также высокой химической стойкостью, особенно водо- и щелочестойкостью. Интерес к ZrO₂ впервые возник в 50-е годы прошлого века, когда появились новые материалы с его использованием, в частности высокотермостойкие стекла и огнеупорные материалы [1–5]. В настоящее время существует большое количество публикаций, касающихся изучения структуры и свойств керамики на основе диоксида циркония [6–8]. Это свидетельствует о неослабевающем интересе к этому материалу, вызванному, по-видимому, созданием новых технологических решений и принципов выбора добавок, а также накоплением новых экспериментальных данных.

Дискретные и непрерывные волокна оксида циркония, а также огнеупорную продукцию на их основе производит ряд зарубежных компаний. Одним из наиболее известных производителей волокон оксида циркония и изделий теплоизоляционного назначения с его использованием является американская компания Zircar Zirconia Inc. [9]. По данным, приведенным на сайте компании, волокно содержит 90% (ZrO₂+HfO₂) и 10% (по массе) Y₂O₃. Содержащиеся как примесь 1–2% оксида гафния не оказывают влияния на свойства волокна.

Первые патенты на способы получения оксидных волокон, в том числе волокон оксида циркония, появились в конце 60-х годов прошлого века [1, 2]. Согласно источнику [1], волокнистый оксид циркония, содержащий оксид металла из группы IIIв Периодической таблицы (например, оксиды скандия, лантана, иттрия или церия) в количестве 5–20% (по массе) от массы оксида циркония, получают пропиткой органической полимерной ткани смесью соединений циркония и одного из упомянутых металлов с последующим нагревом пропитанной ткани в среде кислоты для удаления органики и превращения соединений металлов в оксиды. После нагрева и выдержки при 800°C в течение 1 ч по крайней мере 80% волокон имеют тетрагональную кристаллическую структуру оксида циркония.

Метод, называемый в литературе «*relic process*», использовали для открытия небольшого производства волокон компанией Union Carbide, получившего впоследствии название Zircar. В настоящее время компания Zircar Zirconia Inc. использует модифицированный метод, называемый «*Zircar Process*», для производства волокон оксида циркония, стабилизированных оксидом иттрия, а также текстильных изделий, жестких цилиндров и дисков с их использованием (рис. 1 и 2). Диаметр волокон составляет 6–10 мкм, они могут быть разной длины с различными пористостью и удельной поверхностью. Волокна стабилизированы оксидом иттрия (~10%) для обеспечения тетрагональной и/или кубической структуры при всех температурах. Видно (см. рис. 1), что волокна имеют пористую структуру и ребристую

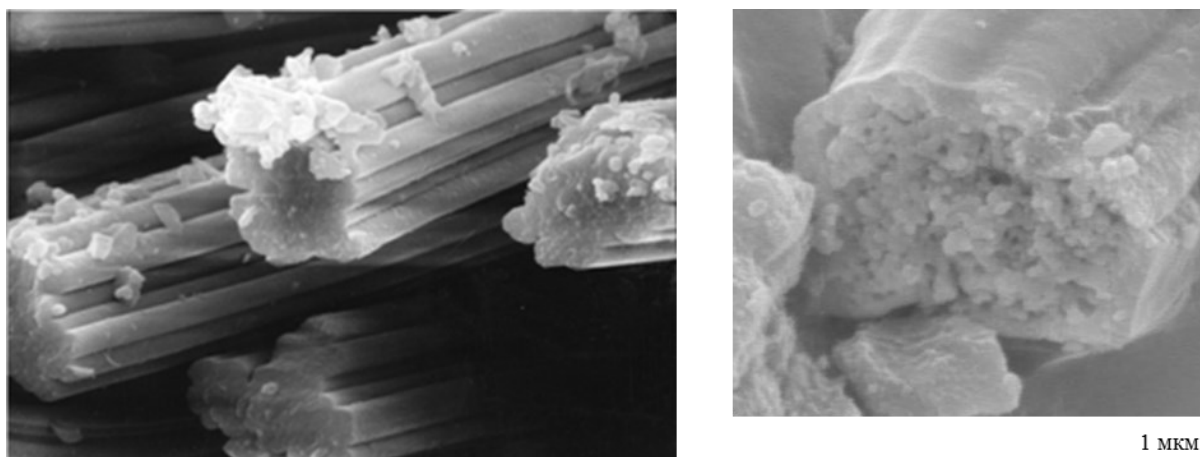


Рис. 1. Волокна оксида циркония (фото СЭМ) компании Zircar Zirconia Inc.



Рис. 2. Продукция (волокно, ткань, нить, лента) компании Zircar Zirconia Inc.

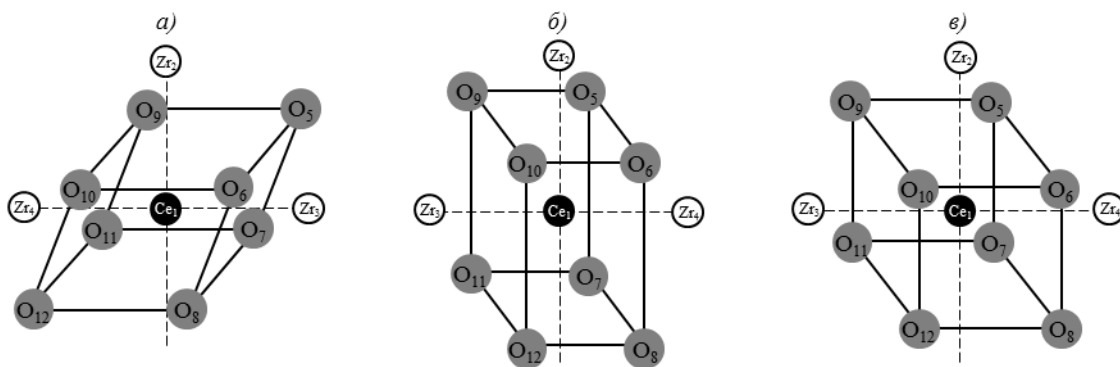


Рис. 3. Схематичное изображение кристаллических структур ZrO_2-CeO_2 моноклинной (а), тетрагональной (б), кубической (в): ● – кислород; ● – церий; ○ – цирконий

Таблица 1

Температура плавления и максимальная температура эксплуатации основных видов термостойких оксидных волокон

Тип волокна	Температура плавления, °С	Максимальная температура эксплуатации, °С
Волокно оксида циркония (ZrO_2)	2600	2000
Волокно оксида алюминия (Al_2O_3)	2000	1600
Муллитовое волокно (от $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ до $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$)	1840	1500
Алюмосиликатное волокно ($Al_2O_3-SiO_2$)	1750	1350
Кварцевое волокно (SiO_2)	1710	1300
Стекловолокно	800-950	800

форму, характерную для всех пяти типов волокон, производимых этой компанией.

В настоящее время диоксид циркония широко используется при получении огнеупорных изделий, жаростойких эмалей, тугоплавких стекол, различных видов керамики, керамических пигментов, твердых электролитов, теплозащитных покрытий, катализаторов, искусственных драгоценных камней, режущих инструментов и абразивных материалов. В частности, компания Zircar Zirconia Inc. производит порошок оксида циркония, ткани, ленты, войлок на основе волокон ZrO_2 (см. рис. 2).

В табл. 1 приведены температуры плавления и максимальные температуры эксплуатации основных видов термостойких оксидных волокон.

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что температура плавления, а следовательно, и максимальная температура эксплуатации волокон оксида циркония превосходит показатели других термостойких волокон, используемых для производства теплоизоляции.

Методы получения волокон оксида циркония включают:

- пропитку органических полимерных волокон или тканей солями циркония с последующей сушкой и обжигом для удаления органики и получения оксида циркония в виде волокна или ткани, так называемый метод *relic process* [1];

- прядение волокна из раствора органического полимера, содержащего соли циркония или мелкие частицы оксида циркония с последующим обжигом [10];

- сухое прядение полицирконоксанов или золь-растворов из ацетатов или алкоксидов циркония с последующим обжигом [11–14].

Особенностью данного вида керамики является то, что диоксид циркония обладает полиморфизмом, т. е. ZrO_2 существует в трех модификациях кристаллической структуры – моноклинной, тетрагональной и кубической (рис. 3).

Моноклинная фаза оксида циркония стабильна до 1000–1150°C, от 1000 до 2285°C стабильной является тетрагональная фаза, а >2285°C стабильна только кубическая фаза. Если моноклинный оксид циркония нагреть до 1150°C, то происходит его переход в тетрагональную форму, сопровождающийся заметным уменьшением объема (~9%), а при охлаждении происходит обратный переход, и формованные изделия, такие как волокна или керамические детали, разрушаются при термодиклировании. Поэтому во всех материалах на основе оксида циркония, которые будут использоваться или термообработываться при температурах >1000°C, необходимо стабилизировать кристаллическую структуру.

Обратимый характер модификационного превращения ZrO_2 , которое сопровождается переменным сжатием и расширением при обжиге и последующем охлаждении, длительное время служил

препятствием при производстве изделий из этого оксида. Для устранения растрескивания обожженных изделий, являющегося следствием обратимого перехода одной модификации ZrO_2 в другую, найден способ, который позволил предотвратить обратный переход нестабильной высокотемпературной тетрагональной модификации ZrO_2 в моноклинную. Этот процесс получил название стабилизации диоксида циркония. Стабилизация диоксида циркония с кристаллохимической точки зрения состоит в том, что кристаллическая решетка ZrO_2 приобретает прочные устойчивые связи, которые не могут быть разрушены при термообработке вплоть до температуры плавления.

Стабилизация ZrO_2 достигается перестройкой моноклинной решетки в тетрагональную или кубическую, устойчивую при всех температурах, и сопровождается образованием твердых растворов (типа замещения) некоторых оксидов-стабилизаторов с ZrO_2 . Такие твердые растворы с ограниченной растворимостью могут образовывать оксиды, ионный радиус катионов которых близок к ионному радиусу Zr^{4+} . Наибольшее распространение в качестве стабилизаторов получили соединения CaO , MgO , Y_2O_3 .

В системе ZrO_2 – CaO образуется одно бинарное соединение – цирконат кальция $CaO \cdot ZrO_2$, плавящийся при 2300°C. В системе ZrO_2 – MgO образуются твердые растворы (до 40% MgO) с кубической решеткой, у которых отсутствуют полиморфные превращения.

Степень стабилизации ZrO_2 зависит от вида стабилизатора, его количества, температуры стабилизирующего обжига, количества примесей, содержащихся в диоксиде циркония, и других факторов. Технология производства должна быть направлена на достижение максимальной стабильности материала, на предотвращение возможной дестабилизации, т. е. распада твердого раствора. Принято считать, что диоксид циркония, стабилизированный CaO и Y_2O_3 , менее склонен к дестабилизации, чем при стабилизации его MgO .

Механизм стабилизации ZrO_2 при введении CaO и MgO различен. Твердые растворы в системе ZrO_2 – CaO образуются в две стадии. Сначала при температуре ~1000°C появляется цирконат кальция $CaZrO_3$. Затем при дальнейшем повышении температуры цирконат кальция взаимодействует с основной массой ZrO_2 , в результате возникает твердый раствор CaO в ZrO_2 . В системе ZrO_2 – MgO твердые растворы образуются непосредственно при взаимодействии ZrO_2 и MgO , минуя промежуточную стадию реакции. Образование твердых растворов MgO в ZrO_2 начинается при 1100–1200°C и практически заканчивается при 1500°C. Для полного завершения процесса стабилизации (независимо от вида стабилизирующей добавки) так называемый стабилизирующий обжиг производят при 1700–1750°C. Полная стабилизация ZrO_2 при этой температуре обжига

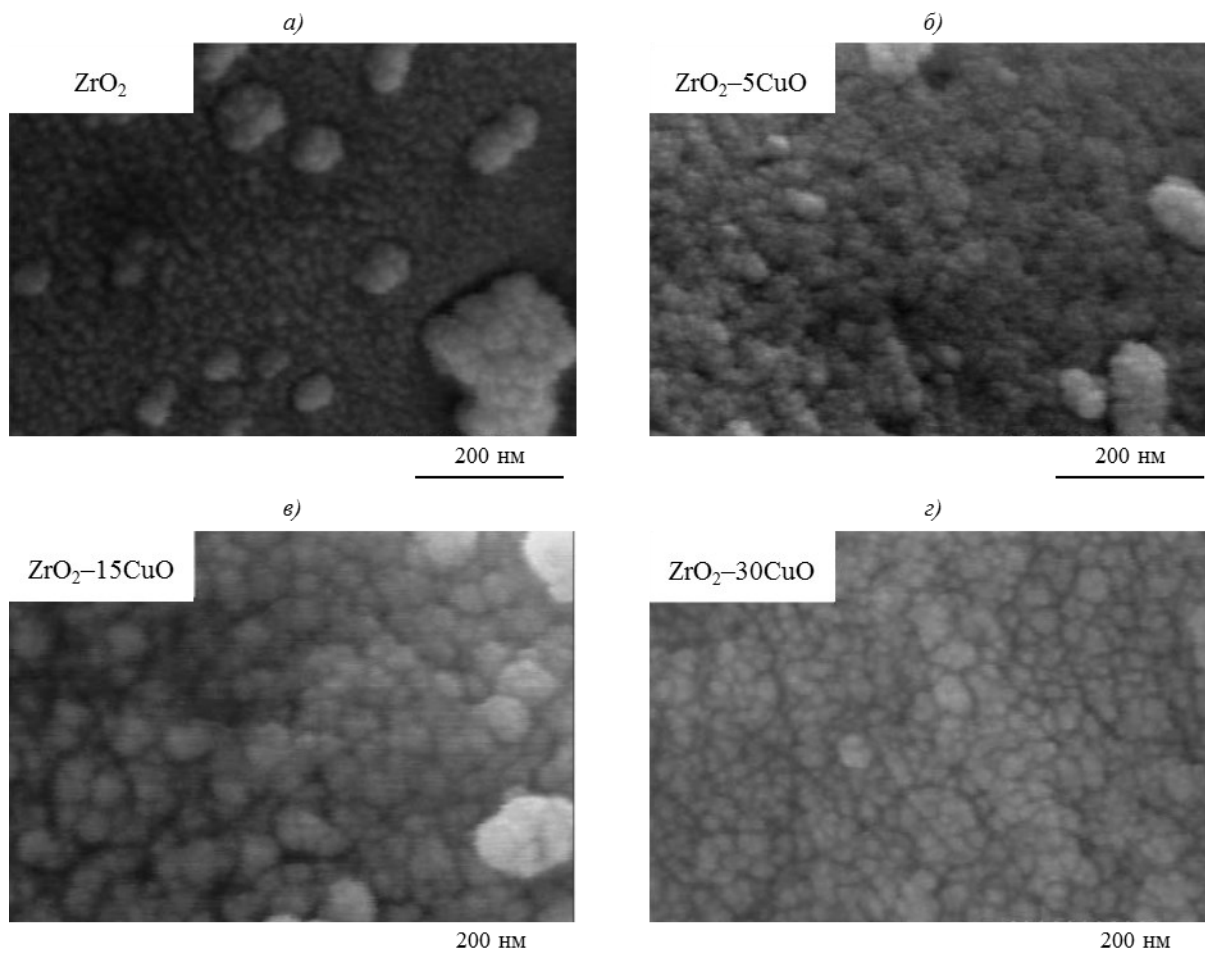


Рис. 4. Микроструктура ($\times 150$; СЭМ) порошков ZrO_2-CuO с различным содержанием CuO (0 (а); 5 (б); 15 (e) и 30 мольн. % (з)) после обжига при $600^\circ C$

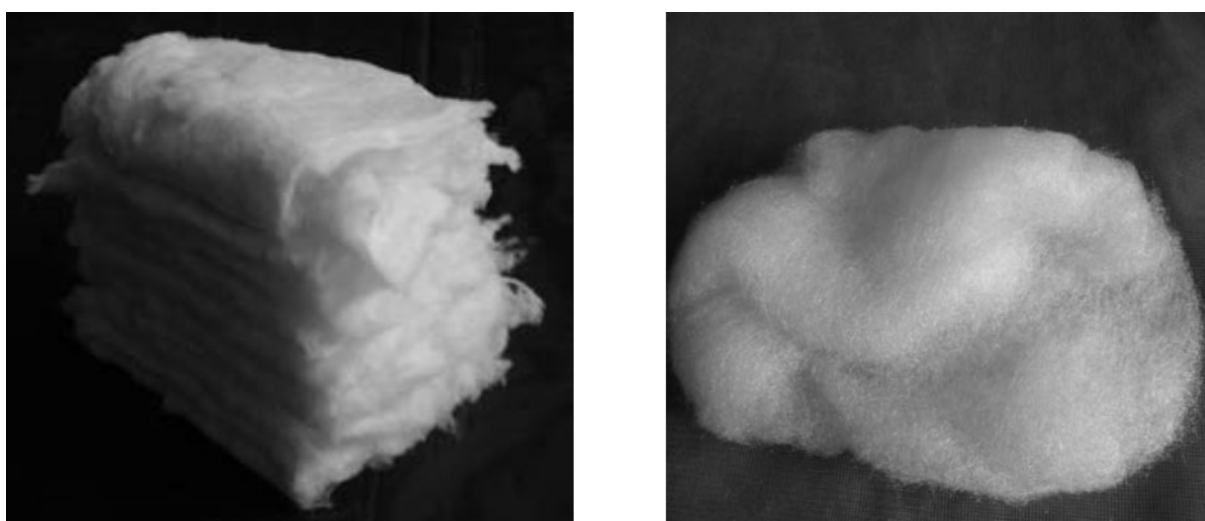


Рис. 5. Волокно оксида циркония фирмы Shangze Technology Co. Ltd. (Китай)

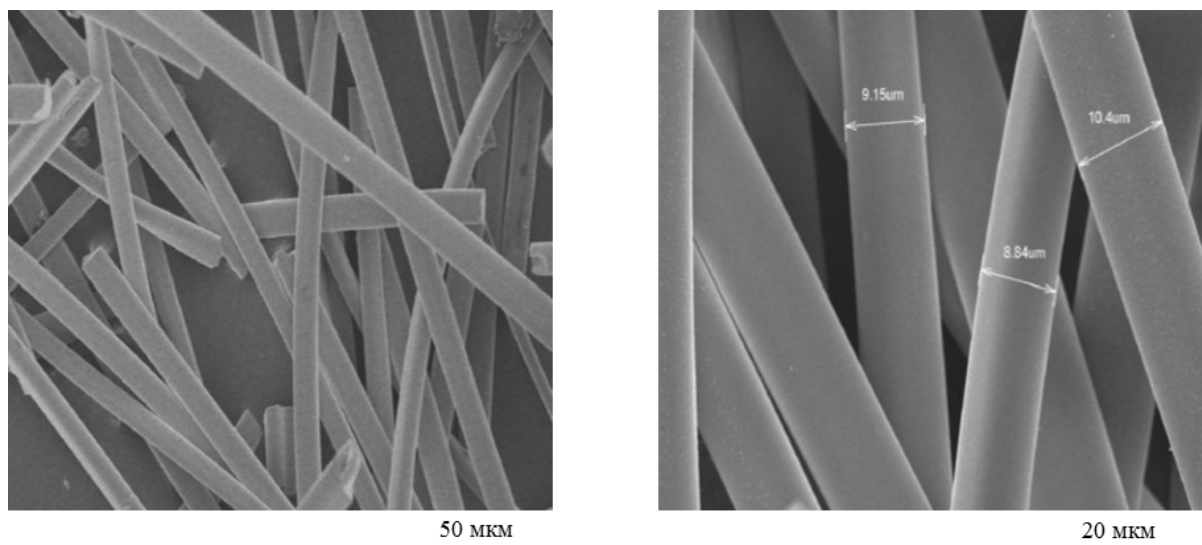


Рис. 6. Волокна оксида циркония (фото СЭМ) фирмы Shangze Technology Co. Ltd. (Китай)

Таблица 2

Свойства волокна оксида циркония

Характеристика	Значение характеристики волокна марки		
	YLZF-3	YLZF-5	YLZF-8
Химический состав (мольн. %): – ZrO ₂ +Y ₂ O ₃ – примесей (Si, Fe, Na и др.)	≥99 ≤1,0	≥99 ≤1,0	≥99 ≤1,0
Кристаллическая фаза	Тетрагональная	Тетрагональная+кубическая	Кубическая
Плотность, г/см ³	5,82	5,85	5,91
Температура плавления, °С	2700		
Рабочая температура, °С	1600–2200		
Диаметр, нм	3–8		

достигается при добавке 10% (мольн.) CaO или MgO или 8% (мольн.) Y₂O₃. Если для стабилизации вводят в избытке CaO, то может образоваться избыточное количество CaO–ZrO₂, не вошедшего в твердый раствор, и это приведет к некоторому ухудшению свойств изделия.

В научно-технической литературе в качестве стабилизирующих добавок для оксида циркония упомянуты оксиды иттрия, меди, церия и эрбия. В работе [15] сообщается, что в системе ZrO₂–ErO_{1,5} была получена тетрагональная фаза при содержании 4–12% (мольн.) ErO_{1,5} методом быстрого охлаждения. Тетрагональность (соотношение осей *c/a*) уменьшалась с возрастанием содержания оксида эрбия и сливалась с кубической фазой при >14% (мольн.) ErO_{1,5}.

В работе [16] авторы сообщают о результатах экспериментальных и теоретических исследований процессов стабилизации кристаллической структуры оксида циркония оксидом церия. Были изготовлены образцы на основе оксида циркония, содержащие 0, 2, 4, 6, 8 и 10% (мольн.) CeO₂, и проведен рентгенофазовый анализ образцов, ко-

личественный анализ для различного содержания оксида церия, а также использованы математические методы квантовой химии, в частности метод Хартри–Фока–Рутана для расчета молекулярных свойств и имитации движения молекул. Результаты показали, что стабилизация оксида циркония зависит от концентрации стабилизирующих добавок и температуры обжига. Концентрация вакансий важна, но не является определяющим фактором. Теоретическое исследование показало, что добавка действует как локальный стабилизирующий агент, генерирующий внутрикристаллическое поле, которое уменьшает объем кристаллических фаз, вызывая дестабилизацию моноклинной фазы, приводящую к образованию тетрагональной или кубической фазы.

Влияние оксида меди на размер зерна и фазовую стабильность оксида циркония было изучено и описано в работе [17]. Стабилизированный оксид циркония с различным содержанием меди (5, 15 и 30% (мольн.) Cu) получали золь-гель методом. Образцы готовили путем гидролиза и конденсации золя с последующей его сушкой при

80°C и обжигом при различных температурах. Для исследования полученных наночастиц применяли дифференциальный термический анализ, рентгеновский анализ, сканирующую и просвечивающую микроскопию. Установлено, что введение оксида меди стабилизирует кубическую или тетрагональную фазу при комнатной температуре и способствует образованию мелкозернистой структуры (рис. 4).

Следует отметить возросшее за последние 20 лет число охранных документов и публикаций по термостойким волокнам оксида циркония теплоизоляционного назначения в странах юго-восточной Азии, особенно в Китае и Японии. В этих странах также начали серийно производить волокно оксида циркония и продукцию из него.

В частности, китайская компания Shangze Technology Co. Ltd. [18] производит волокно оксида циркония, стабилизированное оксидом иттрия, для работы при температурах >1600°C (до 2200°C) (рис. 5 и 6). Волокна имеют диаметр 5–15 мкм и длину от 10 до 100 мм.

Аналогичную продукцию выпускает китайская компания Nanjing Bopai Intelligent Technology Co. Ltd. (рис. 7) [19]. Компания выпускает волокно трех марок, свойства волокон приведены в табл. 2.

Во ФГУП «ВИАМ» создаются высокотемпературные оксидные волокна для использования их при изготовлении волокнистой уплотнительной теплоизоляции в виде матов, нитей, шнуров и др. В настоящее время во ФГУП «ВИАМ» успешно разрабатываются волокнистые керамические материалы на основе волокон оксида алюминия [20–24]. Рост рабочих температур современных летательных аппаратов и газотурбинных установок

обусловил развитие передовых теплозащитных и теплоизоляционных материалов, способных выдерживать еще более высокие температуры в окислительных средах. Для решения этих задач необходима разработка методов создания тугоплавких оксидных волокон, таких как волокна на основе диоксида циркония [25–34].

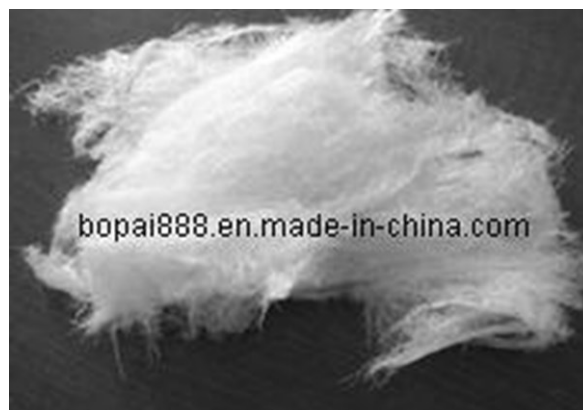


Рис. 7. Волокно оксида циркония фирмы Nanjing Bopai Intelligent Technology Co. Ltd. (Китай)

Следует отметить, что ВИАМ имеет опыт по получению волокон на основе оксида циркония, однако ранее работы проводились с использованием коммерческих исходных компонентов. В настоящее время проводятся исследования по разработке собственных компонентов с дальнейшим освоением их опытного производства, что повлечет за собой создание новых материалов на основе оксида циркония.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stabilized Tetragonal Zirconia Fibers and Textiles: pat. 3860529 US; опубли. 14.06.1975.
2. Process for the Preparation of Zircon Coated Zirconia Fibers: pat. 3861947 US; опубли. 21.01.1975.
3. Refractory Fibers of Zirconia and Silica Mixtures: pat. 3793041 US; опубли. 19.02.1974.
4. Zirconium Oxide Fibers and Process for Their Preparation: pat. 4937212 US; опубли. 26.06.1990.
5. Fibrous Materials: pat. 3996145 UK; опубли. 07.12.1976.
6. Heyi Ge, Jianye Liu, Xianqin Hou. Effects of ZrO₂ Fibers on the Mechanical Properties of Nano ZrO₂/Al₂O₃ Ceramic Composites //Advanced Materials Research. 2012. V. 455–456. P. 645–649.
7. Shidenkenni Tosan Yoshi. Formation of Unstabilized and Yttria Stabilized ZrO₂ Fibers from a Suspension of Monodispersed ZrO₂ //Journal of the Ceramic Society of Japan. 2006. V. 114. №1331. P. 590–593.
8. Chang-Ju Ho, Wei-Hsing Tuan. Phase stability and Microstructure Evolution of Yttria-stabilized Zirconia during Firing in a Reducing Atmosphere //Ceramics International. 2011. V. 37. P. 1401–1407.
9. www.zircarzirconia.com.
10. Production of Zirconia Filament: pat. H0491227 Japan; опубли. 24.03.1992.
11. Fine Coagulated Particles of Ultrafine Monoclinic Zirconia Crystals Oriented in a Fiber Bundle-like Form and Method of Manufacturing Them: pat. 4722833 Japan; опубли. 01.02.1988.
12. Inorganic oxide fibres and their production: pat. 4792478 UK; опубли. 20.12.1988.
13. Method for preparing fully-stabilized tetragonal-phase zirconia crystal fibers: pat. 102775143 China; опубли. 14.12.2012.
14. Method for preparing organic poly-zirconium precursor or silk-thrawn liquor thereof for zirconia fiber production by one-step solvent method: pat. 102766154 China; опубли. 07.11.2012.
15. Masahiro Yoshimura, Masatomo Yashima, Tatsuo Noma, Shigeyuki Somiya. Formation and Phase Stability of Tetragonal Phase in Rapidly Quenched ZrO₂-ErO_{1.5} //Japanese Journal of Applied Physics. 1988. V. 27. P. 1757–1760.
16. French H., Glass S.J., Ohuchi F.S., Xu Y.-N., Zandiehndem F. Experimental and Theoretical Studies on the Elec-

- tronic Structure and Optical Properties of Three Phases of ZrO_2 //Physical Review B. 1994. V. 49. P. 5133–5142.
17. Asadi S., Abdizadeh H., Vahidshad Y. Effect of Crystalline Size on the Structure of Copper Doped Zirconia Nanoparticles Synthesized via Sol-Gel //Journal of Nanostructures. 2012. V. 2. P. 205–212.
 18. www.shangze.info.
 19. www.bopai888.en.made-in-china.com.
 20. Состав для получения волокон на основе оксида алюминия: АС СССР 1154243; опубл. 07.05.1985.
 21. Способ получения высокотемпературного волокна на основе оксида алюминия: пат. 2212388 Рос. Федерация; опубл. 20.09.2003.
 22. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А. Получение, структура и прочность волокон Al_2O_3 /В сб. трудов Международной конф. «Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов». М. 2003. С. 194–196.
 23. Щетанов Б.В., Каблов Е.Н., Щеглова Т.М. Механизм формирования стабилизированной структуры в высокотемпературных поликристаллических волокнах системы $Al_2O_3-SiO_2$, получаемых по золь-гель технологии /В сб. материалов 24-й Международной конф. «Композиционные материалы в промышленности». Ялта. 2004. С. 324–326.
 24. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 20–24.
 25. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
 26. Гращенков Д.В., Щетанов Б.В., Тинякова Е.В., Щеглова Т.М. О возможности использования кварцевого волокна в качестве связующего при получении легковесного теплозащитного материала на основе волокон Al_2O_3 //Авиационные материалы и технологии. 2011. №4. С. 8–14.
 27. Kirienko T.A., Solov'eva E.P., Balinova Yu.A. Physical-chemical Properties of Spinning Solutions for Aluminum-Silicate Fibrous Materials //Glass and Ceramics. 2013. T. 70. №7–8. С. 300–302.
 28. Щетанов Б.В., Балинова Ю.А., Люлюкина Г.Ю., Соловьева Е.П. Структура и свойства непрерывных поликристаллических волокон $\alpha-Al_2O_3$ //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 13–17.
 29. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов //Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 05 (viam-works.ru).
 30. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А., Семенова Е.В. Волокна диоксида циркония для нового поколения материалов авиации и космоса /В сб. материалов 25-й Международной конф. «Композиционные материалы в промышленности». Ялта. 2005. С. 320–323.
 31. Krenkel W., Lamon J. High-Temperature Ceramic Materials and Composites /In: 7-th International Conference on High-Temperature Ceramic Matrix Composites. Bayreuth. 2010. 938 p.
 32. Ивахненко Ю.А., Бабашов В.Г., Зимичев А.М., Тинякова Е.В. Высокотемпературные теплоизоляционные и теплозащитные материалы на основе волокон тугоплавких соединений //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 380–385.
 33. Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Бабашов В.Г. Теплозащитные материалы //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 12–19.
 34. Солнцев Ст.С. Эрозионностойкие влагозащитные терморегулирующие покрытия многоразовой теплозащиты орбитального корабля «Буран» //Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1. С. 94–124.