

Научная статья
УДК 666.3; 666.3.019; 546.05; 535.8
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.013

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ ТЕПЛОЗАЩИТЫ ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ

Марина Олеговна Сенина¹, Дарья Алексеевна Мартюхова², Нелля Александровна Попова³

^{1, 2, 3}*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия*

¹*senina.m.o@muctr.ru*

²*martiukhova.d.a@muctr.ru*

³*popova.n.a@muctr.ru*

Аннотация

Представлен краткий анализ современного состояния развития технологии получения поликристаллических высокотемпературных оксидных волокон, в частности из диоксида циркония. Рассмотрены перспективы применения добавок, позволяющих улучшить механические свойства волокон.

Ключевые слова:

керамика, керамические волокна, поликристаллические волокна, высокотемпературная керамика, диоксид циркония, оксид алюминия

Благодарности:

работа выполнена при финансовой поддержке Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева, номер проекта 2022-065.

Для цитирования:

Сенина М. О., Мартюхова Д. А., Попова Н. А. Высокотемпературные керамические волокна на основе диоксида циркония для теплозащиты летательных аппаратов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 77–82. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.013

Original article

ZIRCONIUM DIOXIDE-BASED HIGH-TEMPERATURE CERAMIC FIBERS FOR THERMAL PROTECTION OF FLYING MACHINES

Marina O. Senina¹, Daria A. Martyukhova², Nella A. Popova³

^{1, 2, 3}*D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia*

¹*senina.m.o@muctr.ru*

²*martiukhova.d.a@muctr.ru*

³*popova.n.a@muctr.ru*

Abstract

The paper presents a brief analysis of the current state of development of polycrystalline high-temperature oxide fibers technology, in particular from zirconium dioxide. The prospects of using additives to improve the mechanical properties of the fibers are considered.

Keywords:

ceramics, ceramic fibers, polycrystalline fibers, high-temperature ceramics, zirconium dioxide, aluminum oxide

Acknowledgments:

the work was carried out with the financial support of the D. Mendeleev university of chemical technology of Russia. Project number 2022-065.

For citation:

Senina M. O., Martyukhova D. A., Popova N. A. Zirconium dioxide-based high-temperature ceramic fibers for thermal protection of flying machines // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 77–82. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.013

Введение

Одним из важнейших элементов конструкции космических летательных аппаратов стала теплозащита. Во время входа в атмосферу температура аэродинамического нагрева элементов тепловой защиты могла достигать 1500 °С.

Керамические материалы не имеют альтернативы в условиях длительного (от сотен до нескольких тысяч часов) воздействия температуры в окислительной среде выше 1200 °С, обладают хорошей износостойкостью, отличными антикоррозионными свойствами [1].

Так, в конструкции космического корабля «Буран» впервые были применены неметаллические материалы. Такая защита состояла из высокотемпературного особо чистого супертонкого (диаметром 1,5–2,0 мкм) кварцевого волокна, работоспособного при температурах до 1250 °С. Материал теплозащитных фрагментов (плиток) при этом должен быть максимально легким (волокнам в нем отводилось менее 10 % объема) [2].

Современные летательные аппараты претерпевают более высокие термические нагрузки, прогрев корпуса может превышать 2000 °С. Помимо этого возрастает и механическая нагрузка. Эти условия накладывают более высокие требования в том числе к материалу теплозащиты. Упрочнение таких материалов входит в круг задач современных разработчиков [1].

Для этих целей активно разрабатываются волокна на основе высокотемпературных оксидов, таких как диоксид циркония, оксид алюминия, алюмосиликатные волокна, муллитовое волокно.

Наибольшей огнеупорностью в данном ряду обладает диоксид циркония. Однако синтез соединений на его основе осложняется тем, что диоксид циркония имеет три полиморфные модификации, причем превращения проходят обратимо. Поэтому для формирования определенной структуры соединений из ZrO_2 , необходима стабилизация, которая может осуществляться путем введения дополнительных оксидов иттрия, кальция и др.

Применение диоксида циркония для высокотемпературных волокон

Керамические материалы на основе диоксида циркония, стабилизированного различными оксидами (иттрия, кальция, магния, скандия и других металлов), привлекают в настоящее время к себе большой интерес из-за уникального сочетания высоких термомеханических, проводящих свойств, высокой температуры плавления (2780 °С).

Диоксид циркония имеет природное свойство — наличие трех кристаллических модификаций — моноклинной (α), тетрагональной (β) и кубической (γ), которые при определенных температурах обратимо превращаются одна в другую. Существуют области метастабильных полиморфных модификаций, то есть существующих в термодинамически несвойственных условиях (температура, давление) [3].

Применяя полиморфные превращения для получения метастабильных фаз в наноструктурированных материалах на основе диоксида циркония, можно повышать стабильность физико-механических свойств в изделиях. Фазовый состав керамики на основе ZrO_2 , в свою очередь, определяется содержанием стабилизирующих оксидов (Y_2O_3 , MgO , CaO , CeO_2 , Yb_2O_3 , Sc_2O_3), которые добавляют к ZrO_2 для предотвращения объемных изменений и образования твердых растворов [4, 5], при этом кристаллическая решетка ZrO_2 приобретает прочные устойчивые связи, которые не могут быть разрушены при термообработке вплоть до температуры плавления [6].

Волокна из диоксида циркония достаточно широко распространены. Так, компания Union Carbide запатентовала способ получения волокна оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, получившего впоследствии название ZIRCAR. В настоящее время компания Zircar Zirconia Inc. (США) использует этот метод, называемый Zircar Process, для производства волокон оксида циркония, а также текстильных изделий из них [6].

Среди высокотемпературных волокон известны также волокна из оксида алюминия. Приоритетом их использования является исключительная окислительная стойкость при температурах выше 1200 °С, химическая инертность по отношению к большинству материалов матриц, низкая удельная масса, а для волокон $\alpha-Al_2O_3$ — высокий модуль упругости. Разработкой волокнистых керамических материалов на основе волокон оксида алюминия занимаются многие фирмы ведущих стран мира, в первую очередь специализирующиеся в области автомобилестроения и авиационной техники, такие как ICI PLC (Imperial Chemical Industries, Великобритания), 3M (Minnesota Mining and Manufacturing Company, США) и др. [1].

Однако, в сравнении с диоксидом циркония, оксид алюминия имеет более низкую температуру плавления (2050 °С), что ограничивает его максимальную температуру эксплуатации.

В ряде областей применения системы композитных материалов очень полезны благодаря своим свойствам, высокой прочности в сочетании с высокой вязкостью при высоких температурах [7].

Использование оксида алюминия в качестве добавки к диоксиду циркония способствует сдерживанию рекристаллизации при обжиге, что приводит к повышению механических характеристик материала без значительной потери термической стойкости.

Композиты в системе Al_2O_3 - ZrO_2 являются перспективными для использования при высоких температурах, где требуется сочетание прочности, термической стабильности и химической инертности [7].

Синтез поликристаллических волокон

Известно несколько способов получения поликристаллических волокон. Вследствие высокой температуры как плавления диоксида циркония, так и шихты из нескольких оксидов, получение из них волокон путем переработки расплавов, подобно минеральным и стеклянным волокнам, затруднено [8].

Основные высокопроизводительные методы получения волокон основаны на переработке золь-гелей, суспензий, а также пропитке каркасов. Общими стадиями при получении волокон из прядильных композиций различного состава являются подготовка прядильной композиции, формование и термообработка. Название метода получения готовых волокон часто созвучно с методом формования заготовок.

Группа [9] получила плотные циркониевые волокна из полиацетилциркония (ПАЦ) путем предварительной обработки пара под давлением и последующего прокаливания. ПАЦ был синтезирован по золь-гель технологии с использованием основного карбоната циркония и ледяной уксусной кислоты в качестве сырья и метанола в качестве растворителя. Волокна были предварительно обработаны в атмосфере повышенного давления паров в автоклаве. Процесс автоклавирования снижает температуру кристаллизации, и волокна кристаллизуются при 250 °С, о чем свидетельствует появление дифракционных пиков во время процесса. Кроме того, волокна, спеченные при 1200 °С с предварительной обработкой под давлением, имеют более однородную микроструктуру и меньший размер зерен по сравнению с волокнами, подвергнутыми предварительной обработке паром. Однако рост зерен неизбежен при повышении температуры спекания до 1600 °С.

Следует отметить, что золь-гель метод позволяет получать как непрерывные, так и дискретные волокна. Преимуществом этого метода является то, что процесс не требует использования высоких температур и сложного оборудования, недостатки — плохая воспроизводимость процесса и недостаточная прочность получаемого волокна.

Отмечен ряд публикаций о получении волокна оксида циркония методом электроспиннинга. Данный метод основан на вытягивании тонких волокон из растворов или расплавов в электрическом поле и используется в основном для полимерных растворов. К прядильному раствору с помощью металлического электрода подводят высокое напряжение, и его капли под действием электрических сил создают ускоряющуюся и утончающуюся струю. Под действием колебаний напряженности электрического поля струя меняет направление, принимает извитый вид, возможно расщепление на дочерние струи, после чего осаждаются на электрод с одновременным отверждением. Следует отметить, что в результате одновременного воздействия сил поверхностного натяжения и электростатических сил происходит изменение морфологии поверхности струи, и она может иметь переменный диаметр, утолщения, скручивания. Получаемые волокна имеют диаметр наноразмерного диапазона, внешне продукт напоминает очень тонкую, волокнистую, легко сгибаемую ворсистую ткань («шубу») [6].

В работах [10, 11] показан синтез промежуточных электросплетенных композитных волокон, содержащих $ZrOCl_2$ и $Al(NO_3)_3$ в качестве прекурсоров ZrO_2 и Al_2O_3 и связующий полимер поливинилпирролидон (ПВП). Были получены нановолокна со средним диаметром около 110 нм путем термической обработки композитных волокон при температуре 1200 °С. Получаемые электроспиннингом нановолокна, как керамические, так и полимерные, могут иметь ряд дефектов, характерных для данной технологии. Часто наблюдаемыми микродефектами являются пряди и узлы, наличие которых связано с перезарядкой волокон при завышении проводимости волокнистого слоя. Слипание волокон при осаждении и образование при высыхании агломератов волокон различной формы могут быть связаны как с неполным высыханием волокон, так и с наличием в прядильном растворе нерастворившихся остатков волокнообразующего полимера и твердых добавок, а также воздушных пузырьков. К макродефектам электроформованных материалов относят наличие внутри волокнистого слоя или на его поверхности твердых вкраплений размером до нескольких миллиметров из волокнообразующего полимера и макронеравномерность слоя [6].

Еще один метод формирования волокон — каркасный. Каркасный метод (метод пропитки) не может быть отнесен ни к одной из рассмотренных выше групп. Его сущность в том, что органические волокна пропитываются растворами неорганических солей, а затем подвергаются термообработке. Микроструктура волокон, полученных каркасным методом, как и в предыдущих случаях, может быть поли- и стеклокристаллической.

Натуральные волокна животных и растений обладают различными характеристиками, такими как непрерывность, перьевая текстура и тонкая структура, которые делают их лучше традиционных промышленных волокон. Поэтому при разработке теплоизоляционных керамических волокон исследователи часто используют натуральные волокна в качестве прекурсоров для подготовки волокон с различными биологическими структурами [12].

В исследовании [12] были получены полые волокна $Al_2O_3-ZrO_2(SeO_2)$ с помощью волокон пампасной травы в качестве прекурсора. Синтезированные биоморфные волокна унаследовали полую структуру пампасной травы и сохранили характеристики хорошей непрерывности. Также были получены биоморфные волокна с двухслойной трубчатой структурой. Внешний вид этой двухслойной трубчатой структуры создает основу для разработки изоляционных керамических волокон с улучшенными свойствами.

Один из наиболее производительных удобных методов получения волокон — метод суспензий, или метод наполненного волокна.

В состав прядильной системы в данном случае входят следующие основные компоненты: порошок оксидов и раствор волокнообразующего полимера [13]. В качестве волокнообразующего полимера, согласно литературным данным, могут быть использованы различные полимеры, в том числе полиакрилонитрил, полиамиды, полиэфиры, поливиниловый спирт, поливинилфторид, поливинилиденфторид, полиэтилен, каучук, целлюлоза, карбоксиметилцеллюлоза.

Содержание полимера в прядильной композиции варьируется в широких пределах, различно в каждом конкретном случае и зависит от вида полимера и его способности сохранять волокнообразующие свойства при введении неорганического наполнителя, а содержание неорганических порошков определяет физико-механические свойства готовых волокон.

Термомеханические свойства керамики на основе диоксида циркония определяются структурой и фазовым составом. Эти свойства керамики также зависят от характеристик исходных порошков и технологии их получения. Для изготовления прочной керамики необходимы нанокристаллические порошки с узким распределением частиц по размерам. В качестве метода получения порошков с вышеперечисленными свойствами предлагается способ химического осаждения из растворов солей, который позволяет начинать микроструктурное конструирование зерен керамики уже на стадии получения растворов, зародышеобразования наночастиц в процессе реакции осаждения. С помощью варьирования параметров осаждения можно управлять процессом агломерации частиц, которая в дальнейшем наследуется в структуре керамики [14].

Выводы

Несмотря на значительное количество работ по синтезу волокон из диоксида циркония с различными добавками, вопрос повышения механических свойств, а также температурной стабильности волокнистой керамики на основе диоксида циркония вплоть до температуры 2500 °С все еще остается актуальным. В частности, требуются более подробные исследования деструкции полимерной составляющей при термической обработке для создания более плотных и прочных волокон.

Список источников

1. Гращенков Д. В., Балинова Ю. А., Тинякова Е. В. Керамические волокна оксида алюминия и материалы на их основе // Стекло и керамика. 2012. № 4. С. 14–22.
2. Каблов Е. Н. Материалы для изделия «Буран» — инновационные решения формирования шестого технологического уклада // Авиационные материалы и технологии. 2013. № S1. С. 3–9.
3. Рутман Д. С., Торопов Ю. С., Плинер С. Ю. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония. М.: Металлургия, 1985. 136 с.

4. Горелов В. П. Высокотемпературные фазовые переходы в ZrO_2 // Физика твердого тела. 2019. Т. 61, № 7. С. 1346–1351.
5. Стационарные энергетические установки с топливными элементами: материалы, технологии, рынки / С. И. Бредихин, А. Э. Голодницкий, О. А. Дрожжин, С. Я. Истомин и др. М.: НТФ «Энергопрогресс» Корпорации «ЕЭЭК», 2017. 392 с.
6. Варрик Н. М., Ивахненко Ю. А. Особенности получения волокна оксида циркония (обзор) // Труды ВИАМ. 2015. № 10. С. 10–14.
7. Laidoune A., Lebbo K., Bahloul D. Microstructure of the yttria doped Al_2O_3 - ZrO_2 eutectic fibers grown by the laser heated pedestal growth (LHPG) method // Journal of Crystal Growth. 2013. No. 380. P. 224–227.
8. Афанасов И. М., Лазорьяк Б. И. Высокотемпературные керамические волокна: учеб. пособие. URL: http://nano.msu.ru/files/master/I/materials/ht_ceramic_fibers.pdf (дата обращения: 19.01.2023).
9. Hongjing L., Luyi Z., Cong F., Wang X., Lü Y., Yu Z., Zhang G., Xu D. Effects of pressure and atmosphere on the crystallization and grain refinement of zirconia fibers // Ceramics International. 2016. No. 42. P. 14189–14195.
10. Rodaev V. V., Zhigachev A. O., Golovi Y. I. Fabrication and characterization of electrospun ZrO_2/Al_2O_3 nanofiber // Ceramics International. 2017. No. 43. P. 16023–16026.
11. Heuera C., Stortia E., Grauleb T., Anezirisa C. G. Electrospinning of Y_2O_3 - and MgO -stabilized zirconia nanofibers and characterization of the evolving phase composition and morphology during thermal treatment // Ceramics International. 2020. No. 46. P. 12001–12008.
12. Xi C., Liu X., Wang T., Kong J. Heat-insulating properties of hollow Al_2O_3 - ZrO_2 (CeO_2) fibers fabricated using pampas grass as the template // Ceramics International. 2021. № 47. P. 2000–2007.
13. Pfeifer S., Demirci P., Duranb R., Stolpmanna H., etc. Synthesis of zirconia toughened alumina (ZTA) fibers for high performance materials // Journal of the European Ceramic Society. 2016. No. 36. P. 725–731.
14. Керамические материалы для авиации и космоса: учеб. пособие / Харитонов Д. В., Тычинская М. С., Анашкина А. А., Макаров Н. А., Лемешев Д. О. М.: ПХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. С. 12.

References

1. Grashchenkov D. V., Balinova Yu. A., Tinyakova E. V. Keramicheskie volokna oksida alyuminiya i materialy na ih osnove [Ceramic fibers of aluminum oxide and materials on their basis]. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 2012, no. 4, pp. 14–22. (In Russ.).
2. Kablov E. N. Materialy dlya izdeliya «Buran» — innovacionnye resheniya formirovaniya shestogo tekhnologicheskogo uklada [Materials for the product “Buran” is innovative solutions for the formation of the sixth technological paradigm]. *Aviacionnye materialy i tekhnologii* [Aviation Materials and Technologies], 2013, no. S1, pp. 3–9. (In Russ.).
3. Rutman D. S., Toropov Y. S., Pliner S. Y. *Vysokoognepurnye materialy iz dioksida cirkoniya* [Highly fire-resistant materials from zirconium dioxide]. Moscow, Metallurgy, 1985, 136 p. (In Russ.).
4. Gorelov V. P. Vysokotemperaturnye fazovye perekhody v ZrO_2 [High-temperature phase transitions in ZrO_2]. *Fizika tverdogo tela* [Solid State Physics], 2019, vol. 61, no. 7, pp. 1346–1351. (In Russ.).
5. Bredikhin S. I., Golodnitskiy A. E., Drozhzhin O. A., Istomin S. Ya. i dr. *Stacionarnye energeticheskie ustanovki s toplivnymi elementami: materialy, tekhnologii, rynki* [Stationary power plants with fuel cells: materials, technologies, markets]. Moscow, NTF “Energoprogress” of EEK Corporation, 2017, 392 p. (In Russ.).
6. Varrick N. M., Ivakhnenko Yu. A. Osobennosti polucheniya volokna oksida cirkoniya (obzor) [Features of obtaining zirconium oxide fibers (review)]. *Trudy VIAM* [Proceedings of VIAM], 2015, no. 10, pp. 10–14. (In Russ.).
7. Laidoune A., Lebbo K., Bahloul D. Microstructure of the yttria doped Al_2O_3 - ZrO_2 eutectic fibers grown by the laser heated pedestal growth (LHPG) method. *Journal of Crystal Growth*. 2013, no. 380, pp. 224–227.
8. Afanasov I. M., Lazoryak B. I. *Vysokotemperaturnye keramicheskie volokna* [High-temperature ceramic fibers: (In Russ.)]. Available at: http://nano.msu.ru/files/master/I/materials/ht_ceramic_fibers.pdf (accessed 19.01.2023).
9. Hongjing L., Luyi Z., Cong F., Wang X., Lü Y., Yu Z., Zhang G., Xu D. Effects of pressure and atmosphere on the crystallization and grain refinement of zirconia fibers. *Ceramics International*, 2016, no. 42, pp. 14189–14195.
10. Rodaev V. V., Zhigachev A. O., Golovi Y. I. Fabrication and characterization of electrospun ZrO_2/Al_2O_3 nanofiber. *Ceramics International*, 2017, no. 43, pp. 16023–16026.
11. Heuera C., Stortia E., Grauleb T., Anezirisa C. G. Electrospinning of Y_2O_3 - and MgO -stabilized zirconia nanofibers and characterization of the evolving phase composition and morphology during thermal treatment. *Ceramics International*, 2020, no. 46, pp. 12001–12008.
12. Xi C., Liu X., Wang T., Kong J. Heat-insulating properties of hollow Al_2O_3 - ZrO_2 (CeO_2) fibers fabricated using pampas grass as the template. *Ceramics International*, 2021, no. 47, pp. 2000–2007.
13. Pfeifer S., Demirci P., Duranb R., Stolpmanna H., etc. Synthesis of zirconia toughened alumina (ZTA) fibers for high performance materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, no. 36, pp. 725–731.

14. Kharitonov D. V., Tychinskaya M. S., Anashkina A. A., Makarov N. A., Lemeshev D. O. *Keramicheskie materialy dlya aviatsii i kosmosa* [Ceramic materials for aviation and space]. Moscow, D. I. Mendeleev Russian Chemical Technology University, 2022, 12 p. (In Russ.).

Информация об авторах

М. О. Сенина — кандидат технических наук, доцент, ведущий инженер;

Д. А. Мартюхова — инженер-исследователь;

Н. А. Попова — доцент.

Information about the authors

M. O. Senina — PhD (Technology), associate professor, lead engineer;

D. A. Martyukhova — research engineer;

N. A. Popova — associate professor.

Статья поступила в редакцию 01.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 01.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.