



УДК 677.53

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-10-8-8

**ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКНА ОКСИДА
ЦИРКОНИЯ (обзор)**

Н.М. Варрик

Ю.А. Ивахненко

Октябрь 2015

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

Н.М. Варрик¹, Ю.А. Ивахненко¹

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКНА ОКСИДА ЦИРКОНИЯ (обзор)

Приведены данные из источников научной литературы, касающиеся методов получения волокна оксида циркония. Волокно оксида циркония имеет хорошие перспективы для использования в качестве высокотемпературной теплоизоляции благодаря наивысшей тугоплавкости среди оксидной керамики, высокой прочно-сти и химической стойкости, особенно щелочестойкости. В настоящее время при получении волокна оксида циркония используют различные методики, каждая из которых имеет достоинства и недостатки. Обзор включает описание основных вариантов технологий согласно имеющимся в информационных источниках данным.

Ключевые слова: термостойкое волокно, оксид циркония, высокотемпературная теплоизоляция, золь-гель технология.

N.M. Varrik, Yu.A. Ivakhnenko

FEATURES OF PRODUCING ZIRCONIA FIBERS (review)

Data from scientific publications regarding methods of production of zirconia fiber are provided in the article. Zirconia fiber has good prospects for use as high-temperature thermal insulation due to the highest refractoriness among oxide ceramics, high durability and chemical resistance, especially alkaline. Now there are various techniques for producing zirconia fiber, each of them has both merits and demerits. The review includes the description of the main methods according to the data available in information sources.

Keywords: heat-resistant fiber, zirconia, 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 высоких температур

(>1600°C) в окислительной среде [1–5]. Прежде всего, интерес к оксиду циркония обусловлен его высокотемпературными свойствами: низкой теплопроводностью, высокой температурой плавления, а также высокой химической стойкостью, особенно водо- и щелочестойкостью.

Поскольку керамика на основе оксида циркония обладает способностью к полиморфным превращениям, сопровождаемым изменением объема керамического материала, приводящим к растрескиванию изделий, то в исходный волокнообразующий золь необходимо вводить стабилизирующие добавки, препятствующие полиморфным превращениям кристаллической структуры. В качестве стабилизаторов используют оксиды иттрия [6], кальция, церия [7] и другие оксиды, образующие твердые растворы замещения с оксидом циркония, при этом кристаллическая решетка ZrO_2 приобретает прочные устойчивые связи, которые не могут быть разрушены при термообработке вплоть до температуры плавления.

В 1975 году компания Union Carbide запатентовала способ получения волокна оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, получившего впоследствии название ZIRCAR [8–9]. Данный способ включает пропитку органической полимерной ткани смесью соединений циркония и иттрия с последующим нагревом пропитанной ткани в среде кислорода для удаления органики и превращения соединений металлов в оксиды. После нагрева и выдержки при 800°C в течение 1 ч не менее 80% волокон имеют тетрагональную кристаллическую структуру оксида циркония.

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. Диаметр волокон составляет 6–10 мкм, они могут быть различной длины и пористости с разной удельной поверхностью. Волокна стабилизированы оксидом иттрия (~10%) для обеспечения тетрагональной и/или кубической структуры при всех температурах [10].

Волокна имеют характерную неровную поверхность и пористую микроструктуру (рис.1). Номинальный состав волокна после обжига при 950°C в течение 0,5 ч (% по массе): 90 ZrO_2 +10 Y_2O_3 .

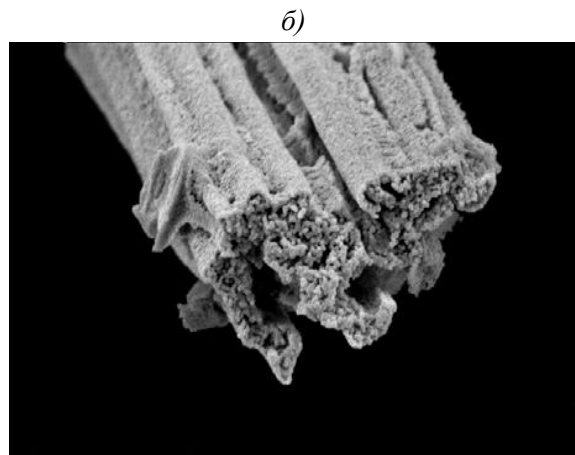
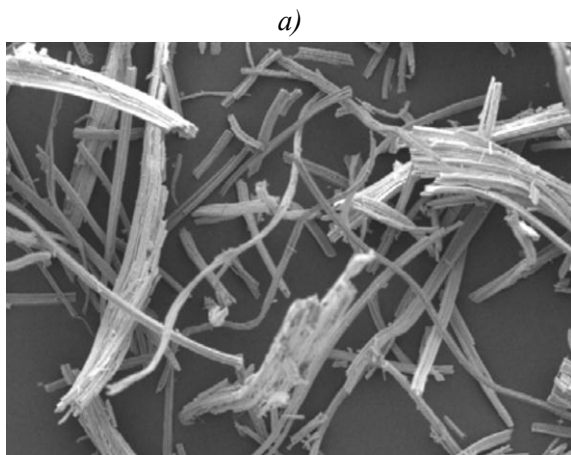


Рисунок 1. Волокна марки ZYBF-2 компании Zircar Zirconia Inc. (США):
a – $\times 200$; *б* – $\times 5000$

Аналогичный метод получения волокон оксида циркония использует китайская компания Shangze Technology Co. Ltd. [11], по которому получаемая керамическая структура воспроизводит структуру органического прекурсора. Как правило, это волокна диаметром 5–15 мкм и длиной от 10 до 100 мм. Наружная поверхность волокон неровная (рис. 2).

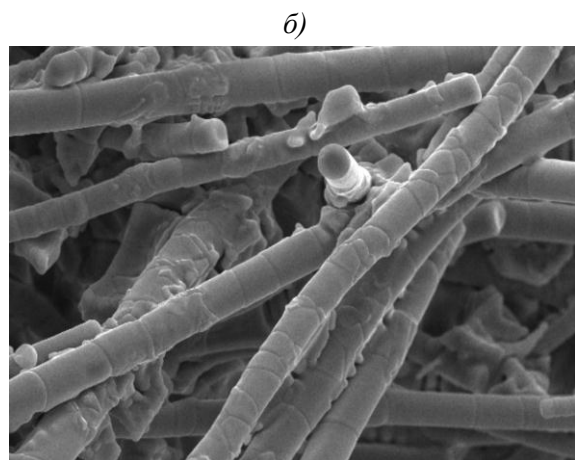
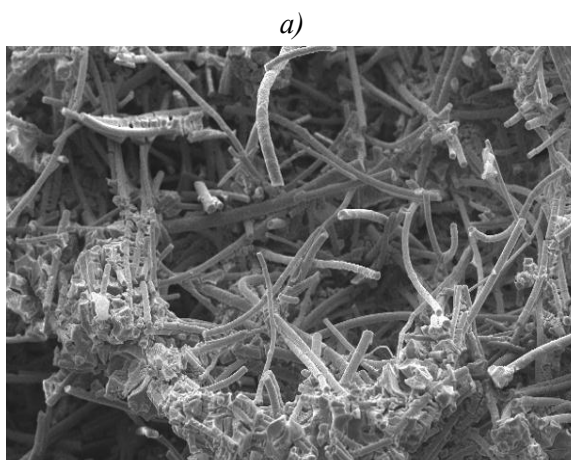


Рисунок 2. Волокна марки ZBW-8 компании Shangze Technology Co. (Китай):
a – $\times 200$; *б* – $\times 1000$

Данный метод обладает такими достоинствами, как низкая стоимость и хорошая воспроизводимость, однако полученные таким образом изделия имеют низкую прочность.

В конце 80-х годов прошлого века появились публикации, сообщающие о получении волокон оксида циркония, как дискретных, так и непрерывных, золь-гель методом, аналогичным методу получения волокон оксида алюминия [12–14]. Золь-гель метод включает получение золя с последующим переводом его в гель, т. е. в коллоидную

систему, состоящую из жидкой дисперсионной среды, заключенной в пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы. Формованные гелированные волокна, состоящие из прекурсоров оксида циркония и оксида металла-стабилизатора, проходят высокотемпературную термообработку, при которой образуется стабилизированная кристаллическая структура оксида циркония, а все органические компоненты удаляются.

В качестве исходных компонентов для приготовления волокнообразующего золя используют различные цирконийсодержащие соли. В работе Rockwell International Science Center [15] показано, что волокна на основе оксида циркония получены из раствора на основе ацетата циркония, имели достаточно высокую прочность (1,5–2,6 ГПа), при этом их диаметр составил <5 мкм. Волокна большего диаметра при пиролизе рассыпались вследствие образования в них низкоплотных зон, являющихся источником трещин.

Крупнейший производитель непрерывных оксидных волокон американская фирма 3М (ранее Minnesota Mining and Manufacturing Company) запатентовала в 1990 году способ получения волокна оксида циркония из золя, содержащего помимо цирконийсодержащей соли коллоидные частицы кристаллического оксида циркония [16]. Способ включает формование сырых волокон из волокнообразующего раствора с последующей термообработкой. Для получения непрерывного волокна предпочтительно использовать метод сухого прядения, по которому волокнообразующий раствор экструдируют через фильеру и тянут на воздухе. Для получения дискретного волокна волокнообразующий раствор распыляют из форсунки или с помощью центрифуги. Авторы [16] утверждают, что для получения прочного волокна в исходный волокнообразующий раствор в качестве источника оксида циркония помимо водорастворимого соединения циркония, такого как цирконилацетат, необходимо вводить кристаллические коллоидные частицы оксида циркония, в результате чего в сыром волокне кристаллическая фаза ZrO_2 дисперсно распределена в аморфной матрице, содержащей соединения циркония, растворитель, органические полимеры, фазовые стабилизаторы и другие компоненты. По предположению разработчиков эти мелкодисперсные кристаллические частицы ZrO_2 снижают образование трещин в процессе обжига за счет снижения усадки сырых волокон.

Разработчики из фирмы University of Warwick (Великобритания) осуществляли прядение волокна из водного золя изопророксида циркония, полученного либо пептизацией синтезированного из алкоголята гидроксида циркония, либо непосредственно гидролизом алкоголята [17]. Этот золь, смешанный с золем оксида иттрия, фильтрова-

ли, добавляли 2% полиэтиленоксида для повышения возможности прядения, а затем подвергали концентрированию. Волокна получали методом экструзии через ряд фильерных устий с одновременным обдувом влажным воздухом, после чего проводили термообработку.

Японские разработчики (Science University of Tokio) с целью повышения стабильности процесса прядения предложили получать непрерывные волокна оксида циркония из раствора на основе полицирконоксана, который синтезировали путем реакции шестиводного оксихлорида циркония с этилацетатом в присутствии триэтиламина [18]. Волокна получали методом сухого прядения с последующей термообработкой при 1100–1200°C при скорости нагрева 2°C/мин и выдержке 1 ч. Полученные волокна с гладкой поверхностью (рис. 3) имели диаметр 10–24 мкм и прочность при растяжении 1,4 ГПа.

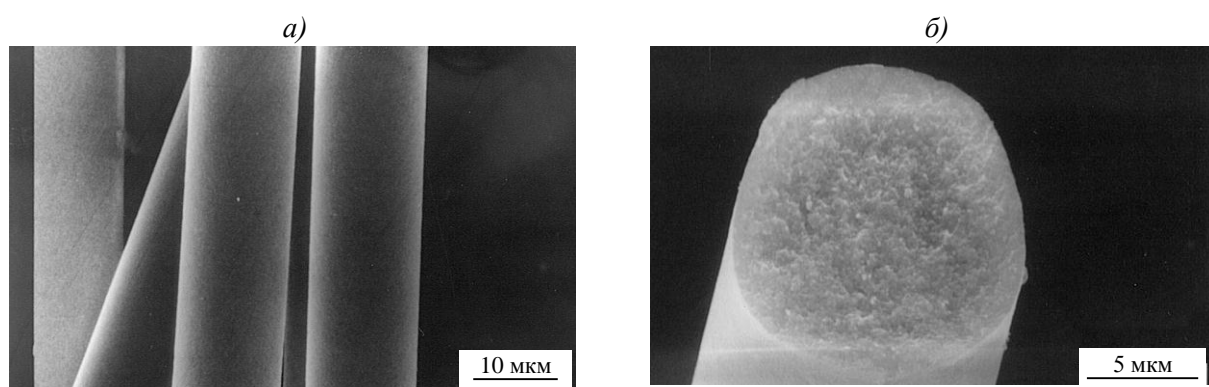


Рисунок 3. Волокна состава 97% ZrO_2 –3% Y_2O_3 , полученные из раствора на основе полицирконоксана:

a – поверхность волокна; *б* – торец волокна

В патенте компании Shandong Luyang Share Co. (Китай) [19] волокнообразующий золь на основе многоводного хлорида циркония получают из карбоната циркония и соляной кислоты с добавлением фазового стабилизатора и водорастворимого полимера. Дискретное волокно получают центрифужным или форсуночным методом с последующей термообработкой. Основными достоинствами предложенного метода являются простота и низкая стоимость процесса, а также малое время производственного цикла и возможность промышленного производства.

В работе японских исследователей из Mie University и Kyoto University [7] изучены особенности получения волокон оксида циркония золь-гель методом, где в качестве стабилизаторов микроструктуры использовали либо оксид кальция (CaO), либо оксид церия (CeO). В качестве исходных компонентов для получения оксида циркония (ZrO_2) использовали алкоксид циркония, для получения оксида кальция (CaO) – ацетат кальция или нитрат кальция, а для получения оксида церия (CeO) – ацетат церия или

нитрат церия. Кроме того, для улучшения спекаемости в состав волокна вводили до 10% (мольн.) оксида меди. Волокна вытягивали вручную, их диаметр составил от 10 до нескольких десятков микрон, а длина составила 20–50 мм. В результате исследований установлено, что после термообработки при 1000°C наиболее прочные волокна (1,0–1,2 ГПа) имели составы (% мольн.): $ZrO_2-10 CeO_2$ и $ZrO_2-19 CeO_2$. Кроме того, после термообработки при 1000°C прочность этих волокон возросла до 1,8–2,0 ГПа при введении в состав волокна 10% (мольн.) CuO , однако после нагрева при 1100–1200°C прочность этих волокон не превышала 0,7–0,8 ГПа.

Все вышеперечисленные варианты реализуют с помощью золь-гель метода получения волокна, используя различные исходные компоненты. Следует отметить, что данный метод позволяет получать как непрерывные, так и дискретные волокна. Преимуществом этого метода является то, что процесс не требует использования высоких температур и сложного оборудования, а недостатками – 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»).

Нановолокна оксида циркония получают методом электроформования из волокнообразующего раствора двух вариантов. В первом варианте используют полимерный раствор, пригодный для формования на установке электроспиннинга, содержащий частицы оксида циркония размером 5–10 нм [20]. Второй вариант предусматривает электроформование раствора прекурсора, содержащего источник оксида циркония, источник стабилизатора и полимерный волокнообразующий раствор. В частности, используют растворы на основе пропоксида циркония [21], оксихлорида циркония [22], а так-

же цирконатрана, который синтезируют из гидроксида циркония и триэтиноамина [23]. После формования проводят термообработку полученного продукта для превращения прекурсоров в керамику и для удаления органических составляющих раствора. На рис. 4 представлен внешний вид волокна оксида циркония, полученного методом электроформования из раствора на основе оксихлорида циркония, после обжига при температуре 900°C [22].

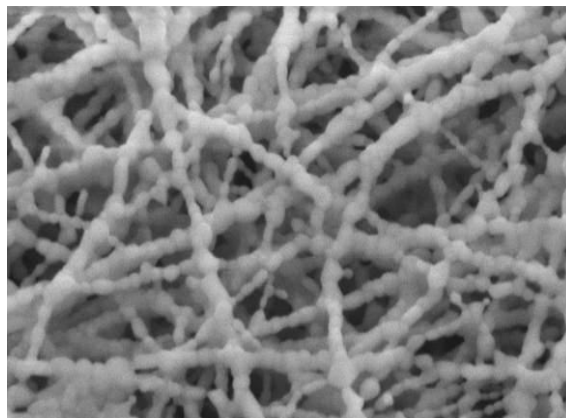


Рисунок 4. Керамическое волокно оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, после обжига при температуре 900°C

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 может быть связано 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. Причиной образования вкраплений является попадание в формирующийся волокнистый слой крупных капель прядильного раствора, периодически срывающихся с его натеков на кромках инжекторов при нарушении нормального режима их работы. Неравномерность же слоя по толщине может быть вызвана нарушением его целостности при съеме с коллектора ввиду прилипания невысохших волокон к поверхности коллектора.

Большую роль при получении нановолокон электроформованием играет волокнообразующий раствор, который должен обладать определенными свойствами, такими

как электропроводность, коэффициент поверхностного натяжения, динамическая вязкость, термодинамические свойства. Получение электроспиннингом керамических волокон проводится пока на лабораторном уровне, а механизм формирования волокнистого слоя, определяющий эффективность данной технологии, изучен недостаточно.

Метод получения короткого волокна оксида циркония из тонких пленок [24] включает этапы приготовления золя оксида циркония, образования из него плотной гомогенной пленки и ее сушки с появлением трещин и образованием волокон при разрушении пленки. На рис. 5 приведен внешний вид волокон оксида циркония, полученных таким методом.

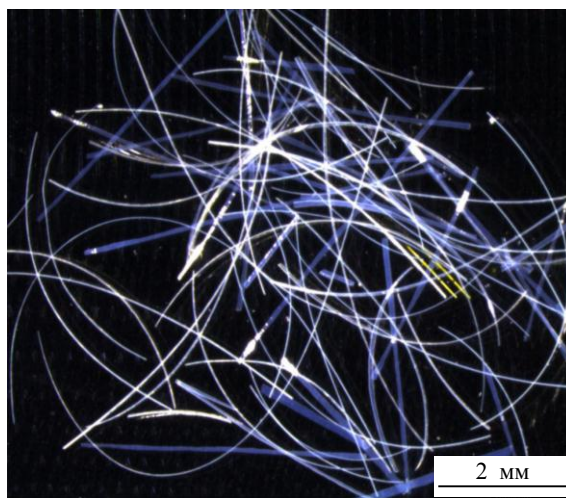


Рисунок 5. Волокна оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, полученного из золя концентрацией 6% (по массе) при температуре сушки 363 К

Таким образом, в результате изучения научной литературы выяснилось, что волокна оксида циркония привлекают внимание разработчиков благодаря своей термостойкости и химической стойкости.

Используемая для серийного производства технология получения волокна ZrO_2 основана на методе пропитки органического полимерного волокна или изделия из него прекурсором оксида циркония с последующей термообработкой, в процессе которой прекурсор превращается в керамику оксида циркония в виде реплики органического полимера, а сам полимер удаляется. Однако низкая прочность получаемого материала ограничивает возможности его высокотемпературного использования.

Золь-гель технология получения волокна оксида циркония позволяет успешно получать короткие волокна, в том числе и серийно, в частности, китайскими производителями. Процесс производства непрерывного волокна находится на стадии совершенствования из-за проблем с низкой прочностью получаемого волокна и плохой воспроизводимостью процесса.

На стадии изучения также находится процесс получения волокна ZrO_2 методом электроформования, однако такая технология позволит получать ультратонкие волокна, которые востребованы в качестве высокотемпературных сенсорных датчиков, водородных накопителей, адсорбентов и катализаторов, а также в качестве фильтров и наполнителей композиционных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
2. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» – инновационные решения формирования шестого технологического уклада //Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1. С. 3–9.
3. 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).
4. 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 XXV Международной конф. «Композиционные материалы в промышленности». Ялта. 2005. С. 320–323.
5. Зимичев А.М., Соловьева Е.П. Волокно диоксида циркония для высокотемпературного применения //Авиационные материалы и технологии. 2014. №3. С. 55–61.
6. Coated zirconia ceramic fibers partially stabilized with yttria: pat. 0885860 EU; publ. 23.12.1998.
7. Kamiya K., Takahashi K., Maeda T., Nasu H. Sol-gel-derived CaO- and CeO₂-stabilized ZrO₂ fibers – conversion process of gel to oxide and tensile strength //Journal of the European Ceramic Society. 1991. V. 7. P. 295–305.
8. Stabilized tetragonal zirconia fibers and textiles: pat. 3860529 USA; publ. 14.01.1975.
9. Process for the preparation of zircon coated zirconia fibers of zircon coated zirconia fibers: pat. 3861947 USA; publ. 21.01.1975.
10. www.zircarzirconia.com.
11. www.shangze.info.

12. Щетанов Б.В., Балинова Ю.А., Люлюкина Г.Ю., Соловьева Е.П. Структура и свойства непрерывных поликристаллических волокон α - Al_2O_3 //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 13–17.
13. Способ получения высокотемпературного волокна на основе оксида алюминия: пат. 2212388 Рос. Федерация; опубл. 20.09.2003.
14. Щетанов Б.В., Каблов Е.Н., Щеглова Т.М. Механизм формирования стабилизированной структуры в высокотермостойких поликристаллических волокнах системы Al_2O_3 – SiO_2 , получаемых по золь-гель технологии /В сб. материалов XXIV Международной конф. «Композиционные материалы в промышленности». Ялта. 2004. С. 324–326.
15. Marshall D.B., Lange F.F., Morgan P.D. High-strength zirconia fibers //Journal of the American Ceramic Society. 1987. V. 70. №8. P. 187–188.
16. Zirconium oxide fibers and process for their preparation: pat. 4937212 USA; publ. 26.01.1990.
17. Pullar R.C., Taylor M.D., Bhattacharya A.K. The manufacture of partially-stabilised and fully-stabilised zirconia fibers blow spun from an from an alkoxide derived aqueous sol-gel precursor //Journal of the European Ceramic Society. 2001. V. 21. P. 19–27.
18. Abe Y., Kudo T., Tomioka H., Gunji T., Nagao Y., Misono T. Preparation of continuous zirconia fibers from polyzirconoxane synthesized by the facile one-pot reaction //Journal of Material Science. 1998. V. 33. P. 1863–1870.
19. Preparation method of polycrystal zirconia fiber and zirconia/alumina composite fiber: pat. 102465357 China; publ. 23.05.2012.
20. Zhang H.B., Edirisinghe M.J. Electrospinning zirconia fiber from a suspension //Journal of the American Ceramic Society. 2006. V. 89. №6. P. 1870–1875.
21. Qin D., Gu A., Liang G., Yuan L. A facile method to prepare zirconia electrospun fibers with different morphologies and their novel composites based on cyanate ester resin //RSC Advances. 2012. №2. P. 1364–1372.
22. Коренков В.В., Родаев В.В., Шуклинов А.В., Столяров Р.А., Жигачев А.О., Тюрин А.И., Ловцов А.Р., Разливалова С.С. Синтез и свойства многофункциональных керамических нановолокон, полученных методом электроспиннинга //Вестник ТГУ. 2013. Т. 18. №6. С. 3156–3159.
23. Ksarabutr B., Panaroy M. Fabrication of ceramic nanofibers using atrane precursor /In: Nanofibers. Intech. 2010. P. 367–382.

24. Shida K., Ohara Y., Matsuda M., Suyama Y. Preparation of yttria-stabilized zirconia fibers from a zirconia sol and their properties //Journal of the Ceramic Society of Japan. 2012. V. 120. №11. P. 478–482.

REFERENCES LIST

1. Kablov E.N. Innovacionnye razrabotki FGUP «VIAM» GNC RF po realizacii «Strategicheskikh napravlenij razvitiya materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda» [Innovative development of VIAM Federal State Unitary Enterprise of GNTs Russian Federation on implementation «The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030»] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2015. №1 (34). S. 3–33.
2. Kablov E.N. Materialy dlja izdelija «Buran» – innovacionnye reshenija formirovaniya shestogo tehnologicheskogo uklada [Materials for the product «Buran» – innovative solutions of forming of the sixth technological way] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2013. №S1. S. 3–9.
3. Kablov E.N., Shhetanov B.V., Ivahnenko Ju.A., Balinova Ju.A. Perspektivnye armirujushhie vysokotemperaturnye volokna dlja metallicheskih i keramicheskikh kompozicionnykh materialov [Perspective reinforcing high-temperature fibers for metal and ceramic composite materials] //Trudy VIAM. 2013. №2. St. 05 (viam-works.ru).
4. Kablov E.N., Shhetanov B.V., Ivahnenko Ju.A., Balinova Ju.A., Semenova E.V. Volokna dioksida cirkonija dlja novogo pokolenija materialov aviacii i kosmosa [Zirconium dioxide fibers for new generation of materials of aircraft and space] /V sb. materialov XXV Mezhdunarodnoj konf. «Kompozicionnye materialy v promyshlennosti». Jalta. 2005. S. 320–323.
5. Zimichev A.M., Solov'eva E.P. Volokno dioksida cirkonija dlja vysokotemperaturnogo primenenija [Zirconium dioxide fiber for high-temperature application] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2014. №3. S. 55–61.
6. Coated zirconia ceramic fibers partially stabilized with yttria: pat. 0885860 EU; publ. 23.12.1998.
7. Kamiya K., Takahashi K., Maeda T., Nasu H. Sol-gel-derived CaO- and CeO₂-stabilized ZrO₂ fibers – conversion process of gel to oxide and tensile strength //Journal of the European Ceramic Society. 1991. V. 7. P. 295–305.
8. Stabilized tetragonal zirconia fibers and textiles: pat. 3860529 USA; publ. 14.01.1975.

9. Process for the preparation of zircon coated zirconia fibers of zircon coated zirconia fibers: pat. 3861947 USA; publ. 21.01.1975.
10. www.zircarzirconia.com.
11. www.shangze.info.
12. Shhetanov B.V., Balinova Ju.A., Ljuljukina G.Ju., Solov'eva E.P. Struktura i svojstva nepreryvnyh polikristallicheskih volokon α -Al₂O₃ [Structure and properties of continuous polycrystalline fibers α -Al₂O₃] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №1. S. 13–17.
13. Spособ poluchenija vysokotemperaturnogo volokna na osnove oksida aljuminija [Way of receiving high-temperature fiber on the basis of aluminum oxide]: pat. 2212388 Ros. Federacija; opubl. 20.09.2003.
14. Shhetanov B.V., Kablov E.N., Shheglova T.M. Mehanizm formirovanija stabilizirovanoj struktury v vysokotermostojkikh polikristallicheskih voloknah sistemy Al₂O₃–SiO₂, poluchaemyh po zol'-gel' tehnologii [The mechanism of forming of the stabilized structure in the high-heat-resistant polycrystalline fibers of Al₂O₃–SiO₂ system received on sol-gel of technology] /V sb. materialov XXIV Mezhdunarodnoj konf. «Kompozicionnye materialy v promyshlennosti». Jalta. 2004. S. 324–326.
15. Marshall D.B., Lange F.F., Morgan P.D. High-strength zirconia fibers //Journal of the American Ceramic Society. 1987. V. 70. №8. P. 187–188.
16. Zirconium oxide fibers and process for their preparation: pat. 4937212 USA; publ. 26.01.1990.
17. Pullar R.C., Taylor M.D., Bhattacharya A.K. The manufacture of partially-stabilised and fully-stabilised zirconia fibers blow spun from an from an alkoxide derived aqueous sol-gel precursor //Journal of the European Ceramic Society. 2001. V. 21. P. 19–27.
18. Abe Y., Kudo T., Tomioka H., Gunji T., Nagao Y., Misono T. Preparation of continuous zirconia fibers from polyzirconoxane synthesized by the facile one-pot reaction //Journal of Material Science. 1998. V. 33. P. 1863–1870.
19. Preparation method of polycrystal zirconia fiber and zirconia/alumina composite fiber: pat. 102465357 China; publ. 23.05.2012.
20. Zhang H.B., Edirisinghe M.J. Electrospinning zirconia fiber from a suspension //Journal of the American Ceramic Society. 2006. V. 89. №6. P. 1870–1875.
21. Qin D., Gu A., Liang G., Yuan L. A facile method to prepare zirconia electrospun fibers with different morphologies and their novel composites based on cyanate ester resin //RSC Advances. 2012. №2. P. 1364–1372.

22. Korenkov V.V., Rodaev V.V., Shuklinov A.V., Stoljarov R.A., Zhigachev A.O., Tjurin A.I., Lovcov A.R., Razlivalova S.S. Sintez i svojstva mnogofunkcional'nyh keramicheskikh nanovolokon, poluchennyh metodom jelektrospinninga [Synthesis and properties of the multifunction ceramic nanofibres received by method of electrospinning] //Vestnik TGU. 2013. T. 18. №6. S. 3156–3159.
23. Ksapabutr B., Panapoy M. Fabrication of ceramic nanofibers using atrane precursor /In: Nanofibers. Intech. 2010. P. 367–382.
24. Shida K., Ohara Y., Matsuda M., Suyama Y. Preparation of yttria-stabilized zirconia fibers from a zirconia sol and their properties //Journal of the Ceramic Society of Japan. 2012. V. 120. №11. P. 478–482.