

УДК 66.045.3

В.Г. Бабашов¹, Н.М. Варрик¹**ВОЛОКНА ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ КАК КОМПОНЕНТ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-10-79-86

На основании анализа современных публикаций научно-технической литературы представлены данные по получению волокон оксида циркония, применяемых для изготовления высокотемпературных теплоизоляционных материалов. Приведены сведения о различных методах получения волокон оксида циркония (методах пропитки темплата и формования смеси, золь-гель методе прядения волокнообразующего раствора прекурсоров), а также по технике формования волокна (ручное вытягивание, сухое и влажное прядение, раздув и электроспиннинг). Использование таких волокон для производства теплоизоляционных материалов (войлоков, шнуров и блоков) вместо существующих в настоящее время материалов из волокон на основе оксида алюминия позволит значительно повысить рабочие температуры теплозащитных систем.

Ключевые слова: оксидное волокно, оксид циркония, высокотемпературная теплоизоляция, золь-гель метод, электроформование.

V.G. Babashov¹, N.M. Varrik¹**ZIRCONIA FIBERS AS A COMPONENT
OF HIGH TEMPERATURE THERMAL INSULATION (review)**

Based on the analysis of recent publications of scientific and technical literature, data on the production of zirconium oxide fibers used for the manufacture of high-temperature thermal insulation materials are presented. Information is provided on various methods of obtaining zirconium oxide fibers (methods of impregnation of the template and molding of the mixture, sol-gel method of spinning a fiber-forming precursor solution), as well as on the technique of fiber molding (manual pulling, dry and wet spinning, blowing and electrospinning). The use of such fibers for the production of thermal insulation materials (felts, cords and blocks) instead of currently existing materials made of aluminum oxide-based fibers can significantly increase the operating temperatures of the thermal protection systems.

Keywords: oxide fiber, zirconium oxide, high-temperature heat insulation, sol-gel method, electrospinning.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute»]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Высокотемпературная теплоизоляция – незаменимый материал в условиях активного развития современной техники, востребованный для обеспечения работы высокоскоростных летательных аппаратов, высокоэнергетических установок, химического, нефтеперерабатывающего и промышленного оборудования, функционирующего при чрезвычайно высоких температурах. Поэтому разработка новых видов теплоизоляционных материалов, способных работать в окислительных средах и при высоких температурах, – актуальная задача материаловедов [1–5].

В настоящее время волокнистая теплоизоляция в виде гибких нетканых войлоков и матов, а также в виде формованных жестких изделий востребована во многих отраслях промышленности. Серийное производство таких теплоизоляционных материалов на основе различного вида оксидных волокон (базальтовых, кварцевых и кремнеземных) налажено во многих странах. Получают их методом раздува расплава или путем литья расплава на вращающиеся диски с последующей сушкой. Однако температуры эксплуатации расплавных волокон, как правило, не превышают 1000 °С.

Более тугоплавкие оксидные волокна (например, волокна оксида алюминия, алюмосиликатные и муллитовые) имеют более высокую температуру эксплуатации, при этом обладают такими важными свойствами, как низкие теплопроводность и плотность, высокая химическая и коррозионная стойкость. Высокотермостойкие оксидные волокна – один из самых важных материалов для авиакосмической отрасли благодаря своей стойкости к воздействию горячих газов, химической инертности в окислительных и восстановительных средах, а также диэлектрическим свойствам. Оксидные волокна используют для изготовления большого ассортимента теплозащитных и теплоизоляционных материалов, армирования легких сплавов и уплотнительных резин и каучуков. Кроме того, их применяют для армирования керамических композиционных материалов и изготовления высокотемпературных фильтров горячих газов и подложек катализаторов.

Керамические волокна на основе оксида алюминия получили широкое распространение на рынке волокон благодаря разработке золь-гель метода получения высокотемпературной керамики. Данная технология позволила проводить процесс формования волокон при комнатной температуре, что намного упрощает технологический процесс. Золь-гель метод основан на превращении прекурсоров керамических оксидов в кристаллическую структуру при нагреве и включает следующие этапы: приготовление золя на основе водных растворов прекурсоров материала волокна с добавлением органических полимеров, концентрирование золя при умеренных температурах с превращением его в прядомый гель, формование из геля сырых волокон, которые после сушки и обжига освобождаются от органических составляющих и обретают поликристаллическую оксидную структуру. Формование волокон из волокнообразующего раствора осуществляют различными методами, аналогичными методам формования расплавных волокон, – вытягиванием непрерывного сырого волокна из многокапиллярной фильеры или формованием короткого волокна форсуночным или центрифужным способом. На стадии обжига происходит выделение летучих компонентов и в то же время начинается кристаллизация оксида алюминия, в результате чего сырые волокна превращаются в оксидные керамические.

Помимо того, что нет необходимости формовать волокна из расплавов при очень высоких температурах, золь-гель метод позволил получать оксидные волокна с высоким содержанием оксида алюминия, чего ранее добиться было невозможно. Несмотря на то, что данный метод достаточно дорогостоящий и имеет ряд особенностей, при его применении конечный продукт приобретает более высокие свойства.

Золь-гель метод получения керамического волокна на основе оксида алюминия освоен в серийном производстве. Следует отметить наиболее известных его производителей. На рынке оксидных волокон имеются короткие волокна состава $Al_2O_3-4\%$ (по массе) SiO_2 диаметром 3 мкм марки Saffil, разработанные в 1974 г. компанией Saffil Ltd, входившей ранее в компанию Imperial Chemical Industries (Великобритания). В 2011 г. подразделение Saffil вошло в американскую корпорацию Unifrax [6]. Из волокна на основе оксида алюминия получают ряд керамических композиционных материалов, таких как маты, войлоки и формованная керамика. Данная продукция рассчитана на эксплуатацию

при температурах до 1600 °С. Компания Mitsubishi Chemical Corporation (Япония) производит огнеупорное волокно Maftec муллитового состава диаметром 5–7 мкм, а также гибкие и жесткие теплоизоляционные материалы на их основе [7]. В США крупнейшими производителями короткого волокна на основе оксида алюминия, а также гибкой и жесткой теплоизоляции из этого волокна являются компании Zircar Ceramics и Unifrax [8, 9].

Аналогичное волокно и продукцию из него производит ряд компаний в Китае, России, Германии, Австрии и других странах. Данные виды теплоизоляции хорошо зарекомендовали себя при эксплуатации до 1600 °С, т. е. до температур, при которых сохраняют свойства волокна муллита и оксида алюминия. Потребности в более высокотемпературной теплоизоляции могут удовлетворить теплоизоляционные материалы из тугоплавких волокон с еще более высокими температурами плавления, чем у оксида алюминия, – это материалы из волокон оксидов циркония, магния и гафния. Волокна оксида циркония постепенно находят применение в качестве компонента высокотемпературных теплоизоляционных материалов с температурами эксплуатации 1700–1900 °С. Помимо высокой термостойкости керамика из оксида циркония обладает низкой теплопроводностью, высокой трещиностойкостью и значением температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), близким к значению ТКЛР сталей, что упрощает соединение керамики с металлическими компонентами.

Производство теплоизоляции из волокон оксида циркония в промышленном объеме пока еще не освоено. В настоящее время волокна диоксида циркония и теплозащитные материалы из них серийно производит американская компания Zircar/zirconia [10], которая предлагает ткани, фетры и войлоки из таких волокон с температурой эксплуатации 2200 °С. Волокно имеет диаметр 6–10 мкм и состоит почти на 100 % из оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. Компания STA Universe Group (Китай) производит жесткие волокнистые блоки из волокна оксида циркония [11]. Волокно имеет диаметр 3–8 мкм и состоит из кристаллического оксида циркония. Техническая керамика из порошков оксида циркония широко применяется в различных областях [12]. Промышленно применяемые методы получения качественного волокна оксида циркония пока находятся на этапе разработки.

Методы получения волокон оксида циркония

Продукция из волокон оксида циркония уже поступила на рынок теплоизоляционных материалов. Температура плавления оксида циркония составляет ~2600 °С и существенно превышает температуру плавления оксида алюминия, составляющую ~2000 °С. Это потенциально делает волокно оксида циркония привлекательным армирующим компонентом высокотемпературных теплоизоляционных материалов. Однако интерес к оксиду циркония обусловлен не только его высокотемпературными свойствами (низкой теплопроводностью и высокой температурой плавления), но и высокой химической стойкостью – особенно водо- и щелочестойкостью.

Несмотря на то, что керамика на основе оксида циркония была получена в середине прошлого века, долгое время ее использование при высоких температурах было ограничено, поскольку оксид циркония обладает полиморфизмом, т. е. существует в трех модификациях кристаллической структуры – моноклинной, тетрагональной и кубической.

Моноклинная фаза стабильна при комнатной температуре, ее обратимый переход в тетрагональную фазу происходит при температуре ~1170 °С, а в кубическую фазу – при температуре ~2350 °С. Переход кристаллической структуры в моноклинной фазе в фазу тетрагональную при нагреве сопровождается заметным уменьшением объема изделий (на ~9 %), а при охлаждении происходит обратный переход. Такие

изменения объема могут приводить формованные изделия к растрескиванию и разрушению при термоциклировании. Поэтому во всех материалах на основе оксида циркония, рассчитанных на эксплуатацию при температурах >1000 °С, необходимо стабилизировать кристаллическую структуру [13–15].

Метод стабилизации оксида циркония был найден, что позволило реализовать его высокотемпературные свойства. Данный метод состоит в следующем: благодаря введению в состав циркониевой керамики стабилизирующих оксидов кристаллическая решетка оксида циркония приобретает прочные устойчивые связи, которые не могут быть разрушены при нагревах. Стабилизации оксида циркония достигают путем перестройки моноклинной решетки в тетрагональную или устойчивую при всех температурах кубическую, что сопровождается образованием твердых растворов замещения некоторых оксидов-стабилизаторов с оксидом циркония. Наибольшее распространение в качестве стабилизаторов получили оксиды кальция, магния и иттрия [16–19].

В научно-технической литературе рассматриваются разные методы получения волокон оксида циркония – методы пропитки темплета и прядения смеси, золь-гель метод прядения волокнообразующего раствора прекурсоров. Техника формования волокна также разнообразна и включает такие варианты, как ручное вытягивание, сухое прядение, влажное прядение, раздув и электроспиннинг.

Темплетный метод основан на пропитке темплета из органических волокон (коллагеновых) солями циркония с последующей термообработкой для удаления органических компонентов и получения керамических волокон оксида циркония. В зависимости от исходной формы органического темплета можно получать изделие из волокна оксида циркония в виде массы волокон, тканого полотна или плетеного шнура. Такой метод, называемый в литературе *relic process*, использовала для небольшого производства волокон компания Union Carbide, получившая впоследствии название Zircar [10].

Данный метод запатентован в 1950-е гг. [20, 21]. Согласно этим патентам, волокнистый оксид циркония, стабилизированный оксидом скандия, лантана, иттрия или церия, получали путем пропитки органической полимерной ткани смесью соединений циркония и одного из металлов, выбранных для стабилизации структуры, и путем термообработки пропитанной ткани в кислородной среде для удаления органики и превращения соединений металлов в оксиды. После выдержки пропитанной заготовки при температуре 800 °С в течение 1 ч не менее 80 % волокон имели тетрагональную кристаллическую структуру оксида циркония.

В настоящее время компания Zircar Zirconia использует для производства волокон оксида циркония, стабилизированных оксидом иттрия, модифицированный метод, называемый *zircar process*. Согласно данным, представленным в каталоге продукции компании, диаметр волокна составляет 6–10 мкм, длина и пористость могут быть различными. Содержание оксида иттрия в керамике составляет ~10 %, что обеспечивает тетрагональную и/или кубическую структуру волокон при всех температурах.

Следует отметить, что волокна оксида циркония, получаемые данным методом, имеют достаточно низкую прочность, что ухудшает качество производимых из них материалов.

Метод формования смеси основан на приготовлении прядомого раствора путем смешивания золь или порошка оксида циркония с макромолекулярным органическим полимером, таким как поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, полиэтиленсульфон и N-метил-2-пирролидон, с последующим формованием волокна из этой смеси и термообработкой для удаления органического полимера и получения волокна оксида циркония. Недостатком этого метода является нестабильность воспроизводства, низкая прочность при растяжении получаемого волокна и низкое содержание циркония в прядомом растворе [22].

Самый распространенный метод получения волокон оксида циркония – золь-гель метод, аналогичный методу получения волокна оксида алюминия. Получение прекурсорных волокон из раствора по золь-гель методу предусматривает следующее: приготовление волокнообразующего раствора, содержащего органический полимер и прекурсоры оксида циркония, в виде золя; гелирование золя путем упаривания при умеренных температурах; формование волокон и их термообработку с превращением прекурсоров в керамическую структуру. В качестве прекурсоров оксида циркония используют соли циркония, такие как n-пропоксид, изопропоксид, ацетат, ацетилацетонат и этилацетоацетат циркония.

Другим вариантом золь-гель процесса получения волокна оксида циркония является прядение полицирконоксана или органоциркониевых комплексов из гидролизированных и полимеризованных алкоксидов/солей циркония путем реакции гидролиз-конденсации. Из приготовленного золя формируют гель-прекурсоры волокон (сырые волокна), затем при последующем обжиге из сырых волокон удаляется органика, и происходит их превращение в поликристаллические керамические волокна оксида циркония [23–29].

Техники формования волокон оксида циркония, включающие ручное вытягивание, сухое прядение, влажное прядение, раздув и электроспиннинг, не отличаются высокой производительностью из-за необходимости соблюдения интервалов времени, требуемых для полимеризации и концентрирования растворов прекурсоров, качественного процесса формования, а также из-за необходимости медленного нагрева при термообработке, обеспечивающего постепенное выделение летучих компонентов для получения бездефектного волокна. Такие технологии недостаточно эффективны для массового производства продукции. Поэтому важной задачей является разработка эффективной технологии формования, пригодной для промышленного производства волокон высокого качества.

В настоящее время опубликовано достаточно информации о синтезировании волокон оксида циркония методом электроформования, который основан на вытягивании тонких волокон из растворов или расплавов в электрическом поле и используется главным образом 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 и принимает извитый вид. Возможно ее расщепление на дочерние струи с одновременным отверждением, после чего струя уже в виде волокон осаждается на электрод. Получаемые таким образом волокна имеют наноразмерный диаметр и извитый вид [30–36].

Перспективы развития методов получения волокон оксида циркония

Разработанные методы получения стабилизированных волокон оксида циркония позволяют производить продукцию и осуществлять поставки, однако имеют и недостатки.

Золь-гель метод имеет преимущества по сравнению с методами пропитки темплетта и формования смеси, поскольку получаемые волокна обладают более однородной структурой и, соответственно, лучшим качеством. Однако главное ограничение в применении золь-гель метода – высокая стоимость исходных материалов (в частности, алкоксида циркония). Следует также принять во внимание большое количество участвующих в процессе органических реагентов в качестве растворителей – метилового спирта, тетрагидрофурана, ацетона и гексана, использование которых не только увеличивает стоимость продукта, но и наносит вред экологии. Кроме того, процесс приготовления прядомого золя технологически достаточно сложный, а реакцию гидролиз-конденсации трудно контролировать.

Гидролизированные растворы также имеют технологические проблемы: вследствие низкой скорости процесс гидролиза продолжается даже после того, как волокнообразующий раствор пропущен через формовочные фильеры. В результате сформованные волокна начинают слипаться друг с другом и частично терять свою волокнистую морфологию.

Негидролизный золь-гель метод позволяет упростить процесс: золь имеет более высокую однородность на атомном уровне, а реагенты могут гелировать непосредственно путем поликонденсации. Кроме того, данный способ синтеза многокомпонентного оксида можно осуществлять при значительно более низких температурах.

Процесс электроформования нановолокон имеет множество параметров, которые можно разделить на характеристики раствора (например, концентрация раствора, свойства полимера и растворителя) и характеристики электрического поля (например, силовые факторы наложенного электрического поля и расстояние между электродами). Все эти параметры оказывают существенное влияние на морфологию и свойства волокон.

Для улучшения прядомых свойств в растворы добавляют хелатирующие агенты (ацетилацетон, ацетат), которые способствуют контролю гидролиза при гелировании алкоксида циркония, часто проводимого в атмосфере азота. Иногда в растворы вводят функциональные добавки, такие как оксид алюминия и оксид кремния, которые могут улучшить свойства нановолокон оксида циркония, действуя в качестве ограничителей роста зерна.

Золь-гель метод в сочетании с центрифужным формованием может стать подходящей технологией для применения в серийном производстве. Такая технология включает три стадии: приготовление прядомого раствора, формование волокон из органического композита и их обжиг для получения оксидных волокон. Качество волокон зависит от деталей процесса, например типа прекурсора (на основе спирта или воды), выбора методики формования и условий сушки/обжига.

В качестве прекурсоров также опробованы полицирконоксан, который синтезирован с помощью реакции гидролизованного оксихлорида циркония с этилацетоацетатом в присутствии триэтиламина, а также полиацетилацетонат циркония [37, 38].

Использование солей циркония взамен дорогих алкоксидов металла или органометаллических комплексов также может иметь положительный результат при создании промышленной технологии получения волокон оксида циркония. В этом процессе раствор солей циркония, добавок и модификаторов концентрируют, как правило, путем упаривания при пониженном давлении в ротационном испарителе для получения высоковязкого прядомого золя. При этом соли циркония стабилизируют от гелирования или осаждения в процессе конденсации и полимеризации (например, с помощью лимонной кислоты) [29].

В настоящее время продолжают и поиски оптимального стабилизатора кристаллической структуры оксида циркония. Недавно обнаружился интерес к использованию оксида церия вместо оксида иттрия в качестве стабилизатора циркониевой керамики. В частности, опробованы такие стабилизаторы, как оксид кальция и оксид церия [28]. Предприняты также попытки одновременного использования двух видов стабилизаторов – оксида церия и оксида иттрия.

Заключения

Благодаря более высокой тугоплавкости, а также высокой химической стойкости, особенно щелочестойкости, оксида циркония по сравнению с оксидом алюминия, он имеет хорошие перспективы для использования в качестве высокотемпературной теплоизоляции. Применение волокон оксида циркония для производства теплоизоляционных материалов (нетканых гибких материалов, жестких плит и шнуров) может существенно повысить рабочие температуры имеющихся в настоящее время материалов из волокон на основе оксида алюминия [38–41], поэтому актуальна задача разработки промышленной технологии получения качественного волокна оксида циркония, которая обеспечит высокую воспроизводимость процесса и снижение стоимости волокна.

При этом следует учитывать, что теплопроводность оксидной керамики, особенно на основе оксида циркония, повышается с увеличением температуры. Кроме того, прочность керамических волокон не всегда удовлетворяет производителей теплозащитных материалов. Решение этих проблем – дело будущего. В настоящее время наблюдается рост активности по созданию новых видов теплозащитных систем, рассчитанных на самые разные условия эксплуатации. В частности, разработаны гибридные виды материалов, включающие тугоплавкие волокна, компоненты, отражающие тепло, пены, аэрогели, инфракрасные глушители, сублимирующие и абляционные материалы.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. № 2 (14). С. 16–21.
2. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // Крылья Родины. 2019. № 7–8. С. 54–58.
3. 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. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
4. Бабашов В.Г., Степанова Е.В., Зимичев А.М., Басаргин О.В. Оксидные непрерывные волокна как компонент гибкой высокотемпературной изоляции // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 1 (62). Ст. 04. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 08.07.2021). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-34-43.
5. Бабашов В.Г., Варрик Н.М., Максимов В.Г., Самородова О.Н. Изучение структуры и свойств образцов керамического композиционного материала на основе муллита // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 54–63. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-54-63.
6. Saffil® Alumina Fibers // Unifrax: офиц. сайт. URL: <https://www.unifrax.com/product/saffil-fibers> (дата обращения: 01.07.2021).
7. Polycrystalline Alumina Fiber MAFTEC™ // Mitsubishi Chemical Corporation: офиц. сайт. URL: https://www.m-chemical.co.jp/en/products/departments/mcc/maf-metal/product/1201261_7532.html (дата обращения: 02.07.2021).
8. Fibers // Zircar Ceramics: офиц. сайт. URL: www.zircarceramics.com/product/category/fibers (дата обращения: 02.07.2021).
9. Каталог продукции // Unifrax: офиц. сайт. URL: www.unifrax.com/product-category/fibers/?productcategory=231 (дата обращения: 04.07.2021).
10. Каталог продукции // Zircar Zirconia Inc.: офиц. сайт. URL: www.zircarzirconia.com/products/ceramic-textiles#zirconia (дата обращения: 04.07.2021).
11. Каталог продукции // STA Universe group Co.: офиц. сайт. URL: <http://stauniversegp.com/2200ZirconiaFiberBoard> (дата обращения: 04.08.2021).
12. Жигачев А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В. и др. Керамические материалы на основе диоксида циркония / под общ. ред. Ю.И. Головина. М.: Техносфера, 2018. 358 с.
13. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.
14. Полежаев Ю.М. Низкотемпературная кубическая и тетрагональная форма двуоксида циркония // Журнал физической химии. 1967. Т. 41. № 11. С. 2958–2959.
15. Воронков А.А., Пятенко Ю.А., Шумяцкая Н.Г. Кристаллохимия минералов циркония и их искусственных аналогов. М.: Наука, 1978. 184 с.
16. Yashima M., Noma T., Ishizava N. Effects of Non-Compositional Inhomogeneity on t → m Phase Transformation during Grinding of Various Rare-Earth-Doped Zirconia // Journal of the American Ceramic Society. 2005. Vol. 74. No. 12. P. 3011–3016.
17. Bechepeche A.P., Treu O., Longo E., Paiva-Santos C. Experimental and theoretical aspects of the stabilization of zirconia // Journal of Materials Science. 1999. Vol. 34. No. 11. P. 2751–2756.
18. Stubican V.S. Phase Equilibria and Metastabilities in the Systems ZrO₂–MgO, ZrO₂–CaO, and ZrO₂–Y₂O₃ // Advances in Ceramics. 1988. Vol. 24. P. 71–82.
19. Милович Ф.О. Структура и механические свойства кристаллов ZrO₂, частично стабилизированных Y₂O₃: дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 2013. 24 с.
20. Stabilized Tetragonal Zirconia Fibers and Textiles: pat. 3860529 USA. No. 249057; filed 01.05.72; publ. 14.06.75.

21. Process for Preparation of Zircon Coated Zirconia Fibers: pat. 3861947 USA. No. 29376872; filed 02.10.72; publ. 25.01.75.
22. Zirconium Oxide Fibers and Process for Their Preparation: pat. 4937212 USA. No. 286654; filed 19.12.88; publ. 26.06.90.
23. Fine coagulated particles of ultrafine monoclinic zirconia crystals oriented in a fiber bundle-like form and method of manufacturing them: pat. 4722833 USA. No. 93996186; filed 10.12.86; publ. 02.02.88.
24. Production of zirconia filament: pat. H0491227 JP. No. 19900199017; filed 30.07.90; publ. 24.03.92.
25. Method for preparing fully-stabilized tetragonal-phase zirconia crystal fibers: pat. 102775143 CN. No. 20121299746; filed 22.08.12; publ. 14.11.12.
26. Method for preparing organic poly-zirconium precursor or silk-thrown liquor thereof for zirconia fiber production by one-step solvent method: pat. 102766154 CN. No. 201210264131, filed 28.07.12, publ. 07.11.12.
27. Marshall D.B., Lange F.F., Morgan P.D. High-Strength Zirconia Fibers // *Journal of the American Ceramic Society*. 2005. Vol. 70. No. 8. P. 187–188.
28. Kamiya K., Takahashi K., Maeda T. et al. 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. Vol. 7. P. 295–305.
29. Li J., Jiao X., Chen D. Preparation of Zirconia Fibers via a Simple Aqueous Sol-Gel Method // *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2007. Vol. 28. P. 531–535.
30. Zhao Y., Tang Y., Guo Y., Bao X. Studies of electrospinning process of zirconia nanofibers // *Fibers and Polymers*. 2010. Vol. 11. No. 8. P. 1119–1122.
31. Bussarin K., Manop P. Fabrication of Ceramic Nanofibers Using Atrane Precursor // *Nanofibers* / ed. by A. Kumar. INTECH, Croatia, 2010. P. 367–382.
32. 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 // *Royal Society of Chemistry Advances*. 2012. No. 2. P. 1364–1372.
33. Sun G.X., Liu F.T., Bi J.Q., Wang C.A. Electrospun zirconia nanofibers and corresponding formation mechanism study // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 649. No. 15. P. 788–792. DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2015.03.068.
34. Тюрин А.И., Родаев В.В., Разливалова С.С., Васюков В.М. Исследование влияния параметров электроформования на управление морфологией и диаметром нановолокон ацетилацетонат циркония/полиакрилонитрил // *Международный научно-исследовательский журнал*. 2019. № 9 (87). С. 67–70. DOI: 10.23670/IRJ.2019.87.9.011.
35. Коренков В.В., Родаев В.В., Шуклинов А.В. и др. Синтез и свойства многофункциональных керамических нановолокон, полученных методом электроспиннинга // *Вестник ТГУ*. 2013. Т. 18. Вып. 6. С. 3156–3159.
36. Истомин А.В., Кольшев С.Г. Электростатический метод формирования ультратонких волокон тугоплавких оксидов // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 2 (55). С. 40–46. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-40-46.
37. Abe Y., Kudo T., Tomioka H. et al. Preparation of continuous zirconia fibres from polyzirconoxane synthesized by the facile one-pot reaction // *Journal of Materials Science*. 1998. Vol. 33. P. 1863–1870.
38. Pullar R.C., Taylor M.D., Bhattacharya A.K. The manufacture of partially-stabilised and fully-stabilised zirconia fibres blow spun from an alkoxide derived aqueous sol-gel precursor // *Journal of the European Ceramic Society*. 2001. Vol. 21. P. 19–27.
39. Варрик Н.М., Ивахненко Ю.А. Особенности получения волокна оксида циркония (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2015. № 10. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-10-8-8.
40. Балинова Ю.А., Варрик Н.М., Истомин А.В., Люлюкина Г.Ю. Получение волокон оксида циркония методом электроформования // *Стекло и керамика*. 2020. № 8. С. 30–35.
41. Лебедева Ю.Е., Щеголева Н.Е., Воронов В.А., Солнцев С.С. Керамические материалы на основе оксидов алюминия и циркония, полученные золь-гель методом // *Труды ВИАМ*. 2021. № 4 (98). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-61-73.