



УДК 666.3

С. М. Титова, Н. В. Обабков, А. Ф. Закирова,
В. С. Докучаев, И. Ф. Закиров

Получение керамических волокон на основе диоксида циркония с использованием вязкого материала

Представлена технология получения керамических волокон состава $ZrO_2-Y_2O_3$ посредством пропитки скрученных вязких нитей растворами нитрата циркония с добавкой нитрата иттрия и последующей термообработкой. Определено влияние концентрации пропитывающего раствора на прочностные характеристики полученных керамических волокон. Предложен метод определения предела прочности дискретных керамических волокон на разрыв.

Ключевые слова: диоксид циркония, керамические материалы, армирование, оксидные волокна, пропитка, вязкая нить, предел прочности.

Введение

Оксидные керамические материалы обладают высокой коррозионной, химической, радиационной стойкостью и низкой теплопроводностью, что делает возможным длительную эксплуатацию керамических изделий в условиях воздействия агрессивных сред и повышенных температур [1, 2]. В современной технике применяются оксидные керамические материалы с повышенной пористостью, например, для обеспечения тепловой защиты узлов и деталей авиационной и ракетной техники, изготовления катализаторов, фильтров, мембран с частичной проницаемостью, электродов, топливных и электролитных элементов, а также для элементов костных протезов и имплантов [3–6]. К существенным недостаткам пористой керамики относятся низкие значения прочностных характеристик, которые могут быть улучшены путем армирования высокопрочными волокнами и нитевидными кристаллами [7–10]. Для керамических материалов, работающих при высоких температурах в окислительных средах, наиболее эффективно использование оксидных волокон [2]. Однако в настоящее время недостаточно разработаны технологии получения волокон заданного состава и свойств, что делает проблему создания новых керамических волокон актуальной.

Существуют несколько методов синтеза керамических оксидных волокон, например метод экстракции, экструзии, золь-гель метод [11–14]. Одним из наиболее технологичных и простых в реализации является метод адсорбции, или пропитки, основанный на способности синтетических полимеров к поглощению неорганических соединений [15].

Представленная работа носит прикладной характер, ее целью является создание технологии производства керамических волокон заданного химического и фазового составов для армирования композитов. Возможно получение керамических волокон различного диаметра при использовании соответствующих вязких нитей. При создании производства таких волокон можно организовать непрерывный процесс, включающий пропитку жгутов непрерывных нитей с последующей сушкой и обжигом в аппаратах проходного типа. В рамках настоящей статьи разработана технология получения оксидных волокон состава $ZrO_2-Y_2O_3$ путем осаждения их из солевых растворов на органических волокнах, в качестве которых использовали скрученные вязкие нити, имеющие необходимое для арматуры периодическое строение, что составляет новизну данной работы.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Процесс образования керамических волокон основан на осаждении на поверхности вязких волокон солевой смеси нитратов циркония и иттрия. Для этого вязкие во-



локна погружают в солевой раствор соответствующего состава и выдерживают в нем определенное время. После извлечения из раствора пропитанные волокна подвергаются сушке и обжигу. При обжиге происходит процесс формирования структуры керамических волокон за счет термодеструкции вискозы и разложения солевой смеси с образованием керамики состава $ZrO_2-Y_2O_3$ [15]. При этом в качестве волокна-носителя используют вискозу, поскольку данный материал поглощает в несколько раз больше воды и растворов, чем другие волокна, например хлопковые. Это позволяет получать керамические волокна с меньшей пористостью и более высокой прочностью [16].

Рабочие растворы нитрата цирконила и нитрата иттрия для пропитки готовили путем растворения навесок основного карбоната циркония $ZrO(CO_3)_2$ и оксида иттрия Y_2O_3 в концентрированной азотной кислоте.

Раствор для пропитки вязкого материала готовили путем смешения полученных нитратных растворов из расчета получения оксидной фазы состава $ZrO_2 - 7$ масс. % и $Y_2O_3 - 93$ масс. %. Такой состав твердого раствора диоксида циркония частично стабилизирован в тетрагональной модификации с небольшой добавкой моноклинной фазы и обладает более высокой термостойкостью [1, 7, 17]. Дополнительно в раствор для пропитки в качестве пластификатора и загустителя вводили поливиниловый спирт в виде 10%-ного водного раствора, взятого в количестве 10 % от общей массы пропитываемого раствора [18].

В данной работе использованы вискозные нити 1-го сорта, блестящие, диаметром 0,55 мм, что соответствует линейной плотности нити 200 текс. Нити для насыщения погружали в приготовленный раствор и вакуумировали в течение 40 минут; суммарную концентрацию циркония и иттрия варьировали в диапазоне от 200 до 500 кг/м³ (в пересчете на оксиды). Значение *pH* приготовленного раствора составило 0,1–0,2. Общее время выдержки вязкого волокна в растворе – 24 ч. После пропитки нити извлекали из раствора и сушили при температуре 80 °С в течение 2 ч, а затем температуру поднимали до

400 °С и выдерживали нити в этих условиях еще 2 ч. Образовавшиеся после сушки волокна обладали повышенной сквозной пористостью, что позволяло для упрочнения волокон проводить их повторную пропитку, которую осуществляли раствором того же состава и при тех же условиях, что и при первой пропитке. Высушенные волокна в дальнейшем подвергали обжигу при температуре 1400 °С в течение 2 ч. При этом в процессе спекания керамического волокна происходила его значительная усадка, и диаметр окончательно спеченного волокна состава $ZrO_2 - 7$ масс. % и $Y_2O_3 - 93$ масс. % составил 0,3–0,4 мм. После обжига длинных волокон ввиду значительной хрупкости происходила их фрагментация на куски длиной 5–20 мм (рис. 1, а).

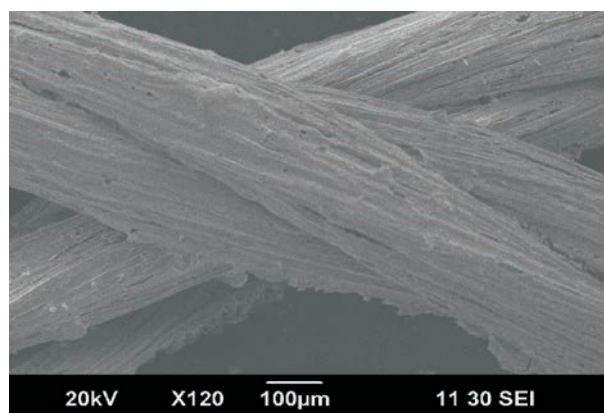
Анализ микроструктуры, проведенный с помощью оптического микроскопа *Olympus* (рис. 1, б, в) и сканирующего электронного микроскопа *JSM-6390LA* (рис. 2), показал, что в сечении волокна имеют достаточно крупные продольные поры.

Рентгенофазовый анализ образцов синтезированных керамических волокон вели на приборе *XPertPro MPD (Malvern Panalytical, Нидерланды)* в *CuK*-излучении. Содержание фаз в образце волокон определяли методом Ритвельда. Обработка аналитических данных осуществлялась с помощью программного обеспечения *XPert High Score Plus*. По данным рентгенофазового анализа, в образцах волокон идентифицировано три фазы: кубический и тетрагональный $(Zr-Y)O_2$ (содержание в образце 45,3 и 28,2 % соответственно), а также фаза бадделеита (26,5 %). Рентгенограмма образца керамического волокна приведена на рис. 3.

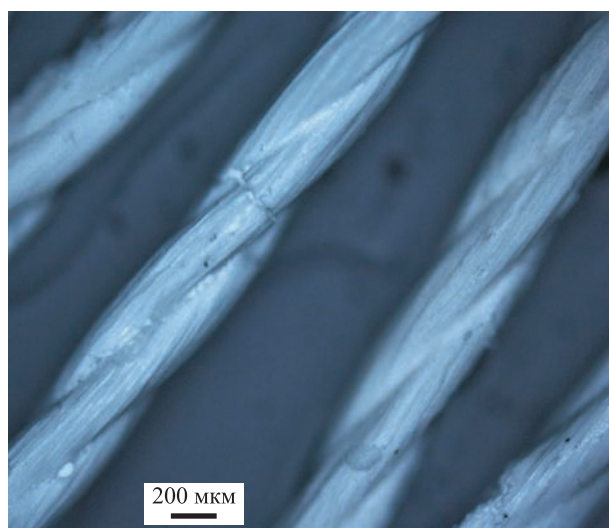
Для проведения исследований прочностных свойств полученных керамических волокон авторы статьи разработали методику, основанную на определении предела прочности при растяжении композита «керамическое волокно – эпоксидная смола». Образцы композиционного материала готовили путем заливки универсальным эпоксидным клеем специальной формы (рис. 4). Исследуемые волокна вводили в количестве до 35 штук в смолу в области шейки образца. После отверждения образцы подвергали термообработке при 50 °С для их упроч-



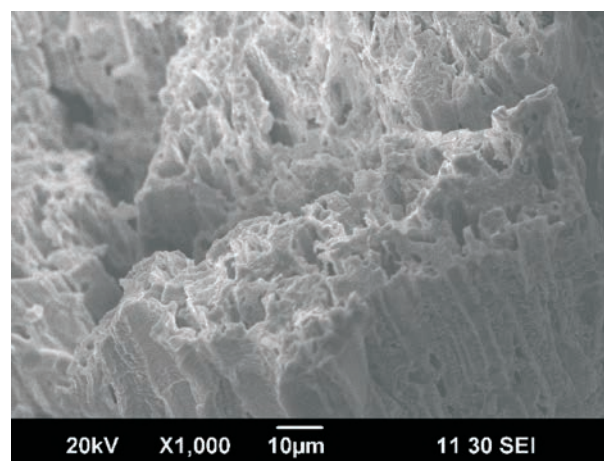
а



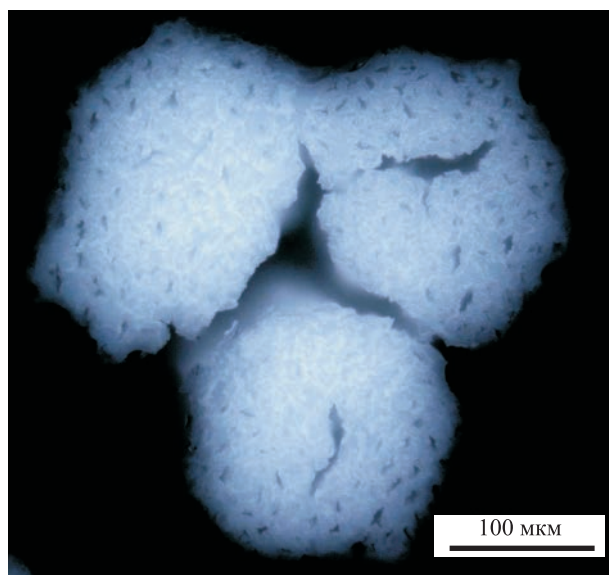
а



б



б



в

Рис. 1. Керамические волокна $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированные методом двойной пропитки скрученной вискозной нити раствором нитрата цирконила и нитрата иттрия с суммарной концентрацией 500 кг/м^3 (в пересчете на оксиды):

а – внешний вид; б, в – микрофотографии

Рис. 2. Керамическое волокно $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированное методом двойной пропитки скрученной вискозной нити раствором нитратов цирконила и иттрия:

а – внешний вид; б – излом

нения. В тех же условиях готовили образцы без волокон для испытания прочностных свойств смолы как матричного материала в композите.

Испытания на растяжение проводили на разрывной машине при скорости деформирования $1,0 \text{ мм/мин}$. Процесс вели до полного разрушения образца и определяли пределы прочности композита «смола – волокно» и отдельно смолы. На рис. 5 представлена фрактограмма излома шейки заготовки композита. Размытый излом волокна указывает на неровность его поверхности. Излом матрицы представлен гладкими стеклоподобными фасетками смолы. Предел прочности керамических волокон рассчитывали исходя из принципа аддитивности по формуле (1), определив предварительно площади поперечного сечения шейки образца и всех волокон [19]:

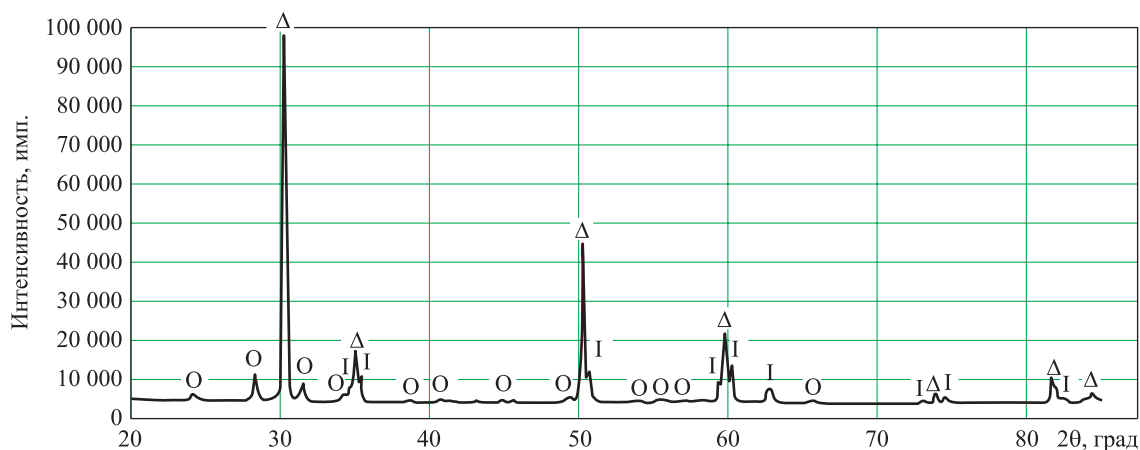


Рис. 3. Рентгенограмма образца керамического волокна $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированного методом пропитки скрученной вискозной нити растворами нитратов циркония и иттрия:
 O – фаза бадделеита; Δ – фаза кубического $(Zr-Y)O_2$; I – фаза тетрагонального $(Zr-Y)O_2$

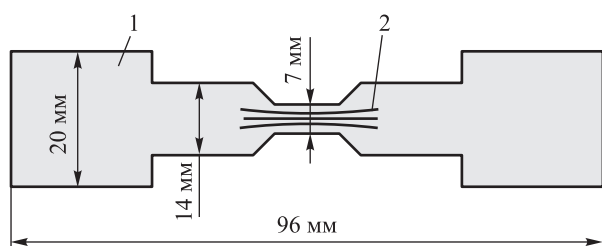


Рис. 4. Образец для измерения прочности керамического волокна на растяжение:
 1 – матрица композиционного материала – эпоксидная смола; 2 – керамическое волокно

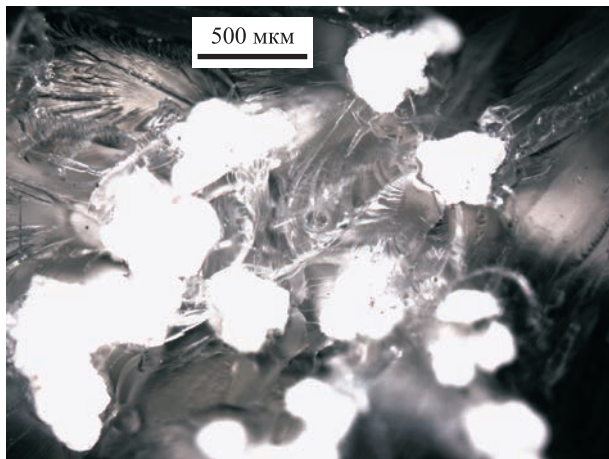


Рис. 5. Фрактограмма излома шейки образца композиционного материала «керамическое волокно – эпоксидная смола»

$$\sigma_{\text{вол}} = \frac{\sigma_{\text{км}} - \sigma_{\text{м}}(1 - S_{\text{вол}})}{S_{\text{вол}}},$$

где $\sigma_{\text{км}}$, $\sigma_{\text{вол}}$, $\sigma_{\text{м}}$ – предел прочности при растяжении композиционного материала, волокна, матрицы, соответственно (МПа);

$S_{\text{вол}}$ – поперечное сечение волокон в относительных единицах (поперечное сечение шейки образца).

Было исследовано влияние концентрации пропитывающего раствора на прочностные свойства получаемых волокон в условиях однократной пропитки. Экспериментально установлено, что прочность получаемых волокон почти линейно зависит от концентрации пропитывающего раствора (рис. 6). Максимальная прочность волокон составляет 190 МПа при концентрации пропитывающего раствора 500 кг/м^3 (по сумме оксидов). Повторная пропитка вискозной нити способствует увеличению предела прочности волокон при растяжении до 213 МПа.

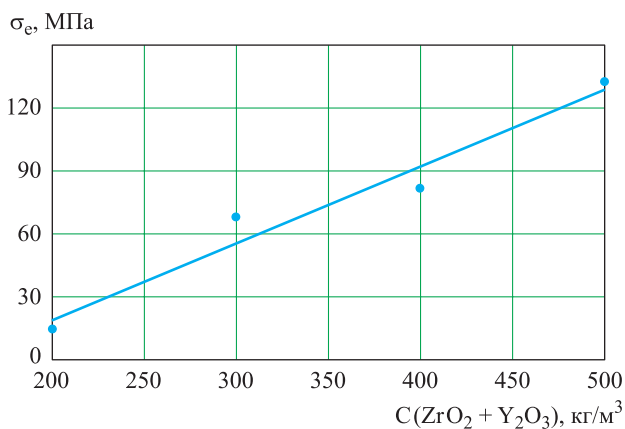


Рис. 6. Зависимость предела прочности керамических волокон $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированных методом однократной пропитки вискозной нити, от суммарной концентрации циркония и иттрия в растворе



Увеличение концентрации пропитывающих растворов более 500 кг/м³ не целесообразно, поскольку происходит значительное повышение вязкости рабочего раствора и, соответственно, ухудшение пропитываемости вискозной нити.

Заключение

Разработана технология синтеза керамических волокон ZrO₂-Y₂O₃ методом пропитки скрученных вискозных нитей раствором оксинитрата циркония с добавлением нитрата иттрия. Установлено, что наиболее прочные волокна на растяжение до 190 МПа получают при концентрации раствора 500 кг/м³ (в пересчете на оксиды). Диаметр полученных волокон составляет 0,3–0,4 мм, а длина – 5–20 мм. При повторной пропитке предварительно отожженных при 400 °С волокон раствором того же состава и последующем высокотемпературном обжиге (при 1400 °С) предел прочности волокон повышается до 213 МПа.

Список литературы

1. Рутман Д. С. Высокотемпературные материалы из диоксида циркония. М.: Металлургия, 1985. 136 с.
2. Кац С. М. Высокотемпературные теплоизоляционные материалы. М.: Металлургия, 1981. 232 с.
3. Cheng B., Tao X., Shi L., Yan G., Zhuang X. Fabrication of ZrO₂ ceramic fiber mats by solution blowing process // *Ceramics International*. 2014. Vol. 40. Pp. 15013–15018.
4. Бугаева А. Ю., Лоухина И. В., Белый В. А., Дудкин Б. Н. Влияние диоксида церия на термическое превращение микроволокон диоксида циркония, полученных импрегнированием хлопкового волокна // *Журнал общей химии*. 2014. Т. 84. Вып. 2. С. 194–198.
5. Бугаева А. Ю., Лоухина И. В., Дудкин Б. Н., Филиппов В. Н. Микроструктура керамических волокон диоксида циркония, полученных темплатным синтезом // *Журнал общей химии*. 2015. Т. 85. Вып. 12. С. 1946–1950.
6. Yuan K., Jin X., Yu Z., Gan X., Wang X., Zhang G., Zhu L., Xu D. Electrospun mesoporous zirconia ceramic fibers for catalyst supporting applications // *Ceramics International*. 2018. Vol. 44. Pp. 282–289.
7. Михеев С. В. Керамические и композиционные материалы в авиационной технике. М.: Альтекс. 2002. 276 с.
8. Афанасов И. М., Лазорьяк Б. И. Высокотемпературные керамические волокна. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2010. 51 с.
9. Шевченко В. Я. Введение в техническую керамику. М.: Наука, 1993. 112 с.
10. 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. С. 5.
11. Zang T. Fabrication of biomorphic Al₂O₃ ceramic with hierarchical architectures by templating of cotton fibers // *Ceramics international*. 2014. Vol. 40. Pp. 13703–13707.
12. Исаченков М. В., Жуков А. В., Чижевская С. В. Синтез дискретных волокон на основе диоксида циркония // *Успехи в химии и химической технологии*. 2018. Т. XXXII. № 9. С. 65–67.
13. Варрик Н. М., Максимов В. Г. Особенности получения высокотемпературного оксидного волокна // *Новости материаловедения. Наука и техника*. 2016. Т. 24. № 6. С. 39–48.
14. Дудкин Б. Н., Мельничук С. В., Кривошапкин П. В. Использование оксидных золь-гель систем в получении поликристаллического волокна керамическим способом // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2006. № 2. С. 7–12.
15. Ермоленко И. Н. Волокнистые высокотемпературные керамические материалы. Минск: Наука и техника, 1991. 255 с.
16. Кукин Г. М., Соловьев А. Н., Кобляков А. И. Текстильное материаловедение (волокна и нити). М.: Легпромбытиздат, 1989. 352 с.
17. Гаршин А. П., Гропянов В. М., Зайцев Г. П., Семенов С. С. Керамика для машиностроения. М.: Научтехлитиздат, 2003. 384 с.
18. Способ получения керамического композиционного изделия. Патент 2412134 RU; опубл. 20.02.2011.
19. Юскаев Б. В. Композиционные материалы : учебное пособие. Сумы: Изд-во СумГУ, 2006. 199 с.

Поступила 21.03.18



Титова Светлана Михайловна – ведущий инженер, аспирант кафедры редких металлов и наноматериалов Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург.
Область научных интересов: высокотемпературная керамика и композиционные материалы.

Обабков Николай Васильевич – доктор технических наук, профессор кафедры редких металлов и наноматериалов Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург.
Область научных интересов: высокотемпературная керамика и композиционные материалы.

Закирова Алсу Фларитовна – студентка кафедры редких металлов и наноматериалов Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург.
Область научных интересов: высокотемпературная керамика и композиционные материалы.

Докучаев Вадим Сергеевич – студент кафедры редких металлов и наноматериалов Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург.
Область научных интересов: высокотемпературная керамика и композиционные материалы.

Закиров Ильсур Фларитович – инженер 2-й категории кафедры редких металлов и наноматериалов Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург.
Область научных интересов: высокотемпературная керамика и композиционные материалы.

Production of zirconia-based ceramic fibers using viscose material

The paper focuses on the technology of producing $ZrO_2-Y_2O_3$ ceramic fibers by impregnating twisted viscose yarns with zirconyl nitrate solutions with the addition of yttrium nitrate and subsequent heat treatment. We determined the effect of the impregnating solution concentration on the strength characteristics of the obtained ceramic fibers. As a result, we proposed a method for determining the tensile strength of discrete ceramic fibers.
Keywords: zirconia, ceramic materials, reinforcement, oxide fibers, impregnation, viscose yarn, tensile strength.

Titova Svetlana Mikhailovna – leading engineer, post-graduate student, Department of Rare Metals and Nanomaterials, Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg.
Science research interests: high temperature ceramics and composite materials.

Obabkov Nikolay Vasilievich – Doctor of Engineering Sciences, Professor, Department of Rare Metals and Nanomaterials, Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg.
Science research interests: high temperature ceramics and composite materials.

Zakirova Alsu Flaritovna – student, Department of Rare Metals and Nanomaterials, Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg.
Science research interests: high temperature ceramics and composite materials.

Dokuchaev Vadim Sergeevich – student, Department of Rare Metals and Nanomaterials, Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg.
Science research interests: high temperature ceramics and composite materials.

Zakirov Ilсур Flaritovich – engineer of the 2nd category, Department of Rare Metals and Nanomaterials, Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg.
Science research interests: high temperature ceramics and composite materials.