Д. т. н. **Ю. Е. Пивинский**[1] (✉), **П. В. Дякин**[2]

[1] *ООО НВФ «Керамбет-Огнеупор», Санкт-Петербург, Россия*
[2] *ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)», Санкт-Петербург, Россия*

УДК 666.762.2:666.3.022.66

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВКВС ПЛАВЛЕНОГО КВАРЦА. Часть 1. Сопоставительная оценка и отличительные особенности технологий кварцевой керамики и огнеупоров

Охарактеризованы основные технологические процессы и параметры получения материалов на основе ВКВС плавленого кварца применительно как к технической керамике, так и к огнеупорам широкого круга применения. Принципиальное различие между технологиями получения этих групп материалов состоит в чистоте (стоимости) исходного сырья, условиях получения ВКВС, дисперсности формовочных систем и методах формования. Рассмотрены технико-экономические аспекты применяемых при этом технологий.

Ключевые слова: *плавленый кварц, кварцевое стекло, кварцевая керамика, кристаллизация, кристобалит, шликерное литье, центробежное формование, объемная концентрация ВКВС.*

Необходимость создания керамических материалов на основе плавленого кварца (прозрачного или непрозрачного кварцевого стекла) была обусловлена исключительными технологическими сложностями при изготовлении крупногабаритных и сложнофасонных изделий из этих материалов по обычной стекольной технологии [1–3]. Начало проведения систематических исследований в этой области относится к 60-м годам прошлого века [1–4]. Всю группу материалов на основе стеклообразного или аморфного кремнезема, полученных по керамической технологии, авторами статьи [4] впервые было предложено называть «кварцевой керамикой». В последующие годы этот термин в отечественной литературе стал общепринятым [1–10].

Современный уровень разработки технологии позволяет получать кварцевую керамику с различным интервалом пористости. В качестве образца можно привести не только обтекатели высокоскоростных ракет как пример высокоплотной керамики или среднеплотные огнеупоры, но и получение высокопористых теплозащитных материалов, применяемых для летательных аппаратов типов «Шатл» и «Буран». Эти материалы получают из диспергированного и измельченного кварцевого стекловолокна (шликерно-волокнистые формовочные системы). Как следует из рис. 1, пористость материалов может варьироваться в пределах 0,2–90 % [2, 3]. Многочисленные материалы рассмотренного класса по области применения весьма условно можно классифицировать на керамику и огнеупоры. Характерный пример применения последних — многочисленные изделия для металлургии и стекольной промышленности.

✉
Ю. Е. Пивинский
E-mail: pivinskiy@mail.ru

На первом этапе необходимость развития технологий кварцевой керамики (60–70-е годы прошлого века) была определена преимущественно актуальнейшей задачей создания принципиально новых конструкционных материалов с уникальными характеристиками для ракетно-космической техники, в частности обтекателей высокоскоростных ракет нового поколения [2, 3, 5–8]. Между тем уже в 70-е годы прошлого века в связи с развитием в СССР непрерывной разливки стали возникла не менее актуальная технико-экономическая задача, касающаяся разработки технологии и создания массового производства термостойких сталеразливочных огнеупоров для МНЛЗ [2, 3, 5–8]. Не без оснований предполагали, что и эта цель могла быть решена за счет совершенствования и интенсификации существовавшей уже тогда технологии технической кварцевой керамики [1]. В соответствии с этим уже в 1970 г. в данном направлении были не только проведены предварительные исследования, но и достигнуты положительные результаты промышленных испытаний стака-

Рис. 1. Керамические материалы на основе SiO_2, технология их получения и области применения (*П* — пористость)

нов-дозаторов для непрерывной разливки стали [9], полученных по существовавшей тогда технологии кварцевой керамики [1].

Между тем для того, чтобы реально «раздвинуть» рамки технологии от технологии технической кварцевой керамики (очень дорогие материалы и изделия для ракетно-космической техники) до технологии огнеупоров аналогичного химического состава с такой же высокой термостойкостью, нужно было решить, как увеличить объемы производства в тысячи раз, а себестоимость материалов снизить в сотни раз [6, с. 522; 8]. Эти проблемы постепенно были решены, а современная технология кварцевых огнеупоров, позволившая резко уменьшить издержки производства при одновременном повышении их стойкости, в течение примерно 30 лет успешно применяется и постоянно совершенствуется на Первоуральском динасовом заводе (ПДЗ) [2, 3–8, 10–16]. По ориентировочным данным, за 40-летний период в СССР и России произведено не менее 100 тыс. т кварцевых огнеупоров (из них около 70 % на Первоуральском динасовом заводе). По современным ценам этих изделий это соответствует стоимости товарной продукции около 10 млрд рублей.

В связи с широким развитием технологии, производства и применения кварцевой керамики в качестве огнеупоров данный класс материалов получил название «кварцевые огнеупоры» [2, 3, 5–16]. Различие в терминологии при этом вполне оправданно ввиду существенной разницы не только в области применения, но и в технологии получения этих материалов. В отличие от технологии кварцевой керамики технического назначения (например, обтекатели ракет) [2, 3], где в качестве исходного материала применяют прозрачное кварцевое стекло с содержанием SiO_2 не менее 99,9 %, для получения аналогичных по составу огнеупоров используют непрозрачное стекло с пониженным (до 99,3 %) содержанием SiO_2, получаемое на основе чистых или обогащенных кварцевых песков. Принципиальное различие этих видов исходного сырья состоит не только в их исходной цене (разница в десятки раз), но и в разной предрасположенности к кристаллизации материала в процессе спекания. Это в значительной степени сказывается как на кинетике процесса, так и на некоторых свойствах материала.

На первых стадиях отработки технологии и изготовления кварцевых обтекателей использовали прозрачное кварцевое стекло в виде отходов трубок светотехнического назначения, содержащих 99,99 % SiO_2 [2, с. 570]. По мере нарастания объемов производства в середине 90-годов прошлого века при активном участии ГосНИИ кварцевого стекла были разработаны и введены в производство установки непрерывной вытяжки кварцевых труб (исходный материал для получения суспензий) и стержней (материал для мелющих тел) [2, с. 572] аналогичного химического состава.

Следует отметить, что детальные исследования спекания кварцевой керамики, в том числе ее кристобалитизации, основательно проведены преимущественно на материалах,

полученных из высокочистого кварцевого стекла [1–4, 10, 17–21]. Еще во второй половине 60-х годов прошлого века были установлены технологические параметры, позволяющие получить беспористую кварцевую керамику со значительной (до 40–60 %) светопропускаемостью [19, 20]. При этом средние значения предела прочности при изгибе такой керамики достигали 73 МПа [21]. Керамику с подобными свойствами получали из высокоплотных шликерных отливок (60–70 % частиц размерами менее 10 мкм) обжигом при 1300–1400 °С с непродолжительной выдержкой, позволяющей избежать процесса кристобалитизации материала (рис. 2). По мере повышения температуры обжига резко уменьшаются как требуемая продолжительность процесса спекания (область *2*), так и временной период начальной кристаллизации. Заметное снижение температуры спекания (на 50–70 °С) достигается за счет введения небольших (0,5–0,7 %) добавок нитрида бора [3, с. 162]. Оптимальные свойства материала кварцевых обтекателей (пористость 9–10 %, предел прочности при изгибе 50–60 МПа) достигаются при температуре обжига 1250–1280 °С и линейной усадке в пределах 1,0–1,2 % [2, с. 591].

Кроме чистоты исходного материала в технологии огнеупоров следует отметить также ряд других факторов, определяющих повышенную кристаллизационную способность материала при обжиге. Так, если в технологии кварцевой керамики (например, обтекателей ракет) при подготовке исходного кварцевого стекла не допускается применение металлических дробильных агрегатов, а также дополнительно предусматривается химическая обработка исходного материала травлением в плавиковой кислоте, то при производстве огнеупоров для первичного дробления плавленого кварца применяют валковые или конусные дробилки с его последующей магнитной сепарацией. При этом, как правило, часть намолотого железа остается в материале, а его дополнительная химическая обработка не предусмотрена.

В технологии технической кварцевой керамики помол кварцевого стекла осуществляется в шаровых мельницах, футерованных плавленым кварцем, в качестве мелющих тел применяют стержни из прозрачного кварцевого стекла [1–3]. В технологии кварцевых огнеупоров используют футеровочные материалы и мелющие тела высокоглиноземистого состава (75–80 % Al_2O_3) с существенным количеством стеклофазы сложного состава (SiO_2, MgO, CaO, Fe_2O_3, Na_2O и др.) [2, 22]. Намол мелющих тел и футеровки может составлять 0,5–1,0 % (в

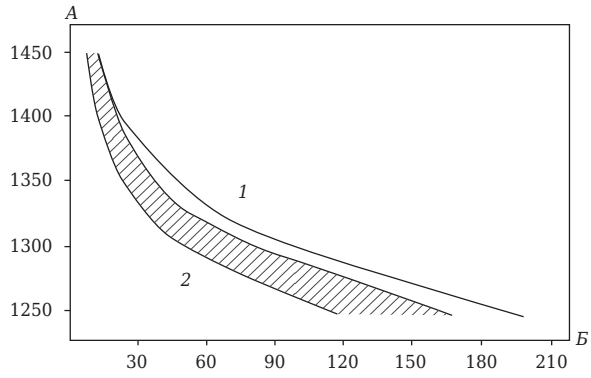

Рис. 2. Температурно-временная зависимость начала поверхностной кристаллизации кварцевой керамики (*1*) и диаграмма получения материала с истинной пористостью менее 1 % (*2*); *А* — температура, °С; *Б* — время, мин

зависимости от качества и стадии износа мелющих тел). Кроме того, если в производстве кварцевой керамики при помоле применяют дистиллированную воду, то в производстве кварцевых огнеупоров — преимущественно водопроводную с непостоянными pH и содержанием примесей. Поэтому заметная, в том числе объемная, кристобалитизация кварцевых огнеупоров может отмечаться уже после обжига при 1230–1280 °С.

Существенное различие в технологии керамики и огнеупоров на основе ВКВС плавленого кварца состоит в дисперсности и зерновом распределении частиц твердой фазы формовочных систем. Речь идет прежде всего о содержании в них относительно крупнодисперсных частиц (> 63 мкм). Если для формования керамики их содержание в ВКВС, как правило, находится в пределах 4–8 % (при максимальном размере 100–300 мкм), то в технологии огнеупоров оно может составлять 50–75 % (при D_{max} 1–10 мм у керамобетонов). Значительное различие в технологиях состоит также в базовых методах формования. Если формование обтекателей ракет вплоть до последнего времени осуществляется шликерным литьем в гипсовых формах, то преобладающую (до 98 %) долю кварцевых огнеупоров, в особенности изделий, имеющих форму тел вращения (погружаемые стаканы, защитные трубы, оболочки роликов печей), формуют центробежным методом. Продолжительность формования изделий центробежным методом в десятки раз ниже, чем при шликерном литье, а стойкость форм в сотни раз выше [2, 5, 7, 8, 10–16].

Между тем, несмотря даже на последнее явное различие в аспекте формования, превалирует наиболее важный фактор — исходные суспензии (для керамики) или они же с зернистым заполнителем (для огнеупоров) должны

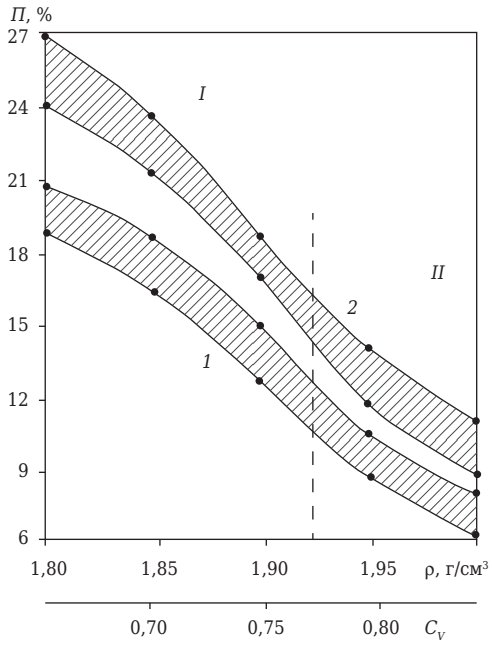

Рис. 3. Влияние исходной плотности ρ и объемной концентрации C_V суспензии плавленого кварца на пористость $П$ полуфабриката, полученного шликерным литьем (*1*) и центробежным методом (*2*): *I*, *II* — области плотности, соответствующие исходной (*I*) и наполненной заполнителем суспензии (*II*)

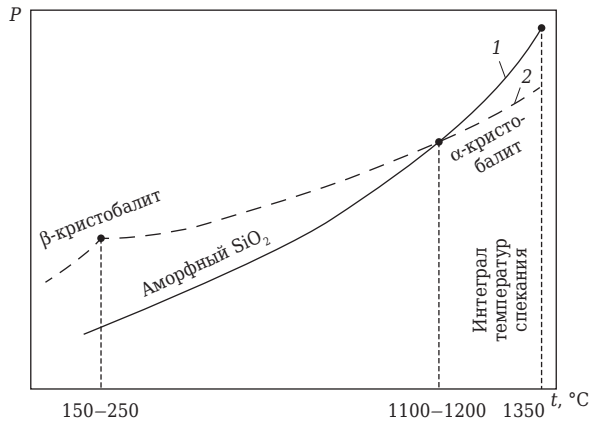

Рис. 4. Схема превращения аморфного кремнезема (кварцевое стекло или синтетический SiO_2) при получении кварцевой керамики (*1*) и кварцевых огнеупоров (*2*)

иметь по возможности наибольшую плотность или объемную концентрацию. Последняя независимо от метода формования при прочих равных условиях определяет пористость и плотность полуфабриката. Таким образом, как при получении керамики, так и при производстве кварцевых сталеразливочных огнеупоров наиболее важным параметром является концентрация (или плотность) исходной суспензии или наполненной (заполнителем) формовочной системы [2, 5, 10]. На рис. 3 показано влияние плотности суспензии (или эквивалентных значений объемной концентрации C_V) на пористость полуфабриката, полученного шликерным литьем и центробежным методом. При равных значения ρ или C_V меньшую пористость имеют материалы, полученные шликерным литьем. Характерна закономерность: чем выше ρ (C_V), тем меньше разница в пористости материалов, полученных сравниваемыми методами.

В отличие от классической диаграммы SiO_2 по Феннеру [1, 2] для всех разновидностей аморфного кремнезема в диаграмме SiO_2 по Флерке [2, с. 81; 6, с. 251] образования тридимита как самостоятельной фазы не происходит. Согласно схеме превращений аморфного SiO_2, предложенной Ю. Е. Пивинским [1, с. 17], на рис. 4 представлена обобщенная диаграмма превращений при спекании кварцевой керамики. При этом сохранен привычный условный характер диаграммы, при котором ордината *P* носит лишь качественный характер. Сплошной линией на рис. 4 показано поведение кварцевой керамики, не кристаллизующейся при спекании, пунктирной — поведение керамики, склонной к кристаллизации. Как следует из диаграммы, в керамике второго вида в интервале температур спекания возможно образование некоторого количества высокотемпературного α-кристобалита, который обладает пониженной температурой перехода (вплоть до 150 °С) в низкотемпературный β-кристобалит. Этот полиморфный переход в достаточно узком интервале (150–250 °С) в случае полной кристобалитизации материала сопровождается увеличением плотности с 2,22 до 2,34 г/см^3 и ростом объема примерно на 5 % [2]. В керамике первого вида полиморфные превращения не протекают во всем интервале указанных температур спекания. Принадлежность керамики к одному из типов, показанных на диаграмме, определяется целым рядом рассмотренных факторов: типом исходного сырьевого материала, его чистотой как в исходном состоянии, так и на стадии технологических операций, характеристикой полуфабриката (пористость, дисперсность), условиями спекания, требуемой конечной плотностью материала и другими показателями.

В отличие от технической кварцевой керамики на основе прозрачного кварцевого стекла применение непрозрачного кварцевого стекла за счет присутствия примесей (Na_2O, Fe_2O_3 и др.), а также применение при этом менее «чистой» технологии по сравнению с технологией кварцевой керамики приводит к понижению температуры кристобалитизации, что затрудняет спекание материала до открытой пористости ниже 6 %. Последнее проиллюстрировано на рис. 5. Шликерные отливки на основе ВКВС

непрозрачного кварцевого стекла с исходной пористостью 12 % после обжига при 1300 °С (выдержка 1 ч) и линейной усадкой 1,2 % характеризуются пористостью 9 % и пределом прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ 50 МПа. Превышение этой температуры обжига сопровождается падением прочности на 40 %. Это обусловлено тем, что этой температуре обжига соответствует только начальная стадия объемной кристобалитизации образцов, а при ее повышении до 1330 °С кристобалитизация проявляется уже в значительной степени. Если в первом случае содержание кристобалита не превышает 5 %, то во втором составляет 10–15 %. Как для кварцевой керамики, так и для огнеупоров, получаемых на основе ВКВС, исключительно важным технологическим преимуществом является то, что достаточно высокие значения их прочности достигаются при низкой линейной усадке [1–4].

Как следует из рис. 5, интенсивный рост $\sigma_{изг}$ отмечается при линейной усадке при обжиге до 0,8 %. Максимальное значение $\sigma_{изг}$ достигается при усадке 1,2 %, а дальнейший ее рост сопровождается падением прочности. Из рассмотренных данных следует, что применительно к технологии кварцевых сталеразливочных огнеупоров, характеризующихся незначительной исходной прочностью, для ее достижения вполне достаточен кратковременный обжиг (1–2 ч) при 1150–1170 °С. Это позволяет при огневой усадке до 0,2 % получать материал с $\sigma_{изг}$ 12–15 МПа и $\sigma_{сж}$ 40–60 МПа. Для сталеразливочных огнеупоров, полученных на основе литейных систем с существенным (до 40–50 %) содержанием зернистого заполнителя, рассмотренный уровень механической прочности достигается при температуре обжига 1150–1170 °С. Усадка при этом не превышает 0,2 %, что исключительно важно применительно к обжигу крупногабаритных огнеупорных изделий, отформованных центробежным методом.

Следует отметить, что для подавляющего большинства огнеупоров на основе ВКВС плавленого кварца их оптимальные эксплуатационные характеристики достигаются при значениях пористости в пределах 10–15 % [2, 3, 5, 15]. Несмотря на наличие открытой пористости высокая эксплуатационная стойкость этих огнеупоров достигается исключительно за счет тонкокапиллярной и поэтому непроницаемой для расплавов структуры материала [2, 3]. Поэтому фактор кристобалитизации с точки зрения оптимизации технологии, как правило, не является критическим. Между тем наличие кристобалита в кварцевых огнеупорах является важным структурным фактором, определяющим их эксплуатационные характеристики. Это обусловлено повышенным тепловым расширением материалов, содержащих кристобалит. Критическое содержание кристобалита в исходных сталеразливочных огнеупорах, эксплуатирующихся в условиях резкого первичного термоудара, не должно превышать 5 %. В процессе эксплуатации в зависимости от температуры и продолжительности службы его содержание в материале может повышаться до 80–100 %. Однако и в этом случае кварцевые огнеупоры характеризуются высокой термостойкостью при охлаждении до 250–300 °С. Это обусловлено тем, что тепловое расширение высокотемпературного кристобалита и плавленого кварца сопоставимо. Например, теплозащитные кварцевые керамобетонные трубы для зашиты струи металла при его выпуске из сталеразливочного ковша в процессе испытаний на НЛМК достигали средней стойкости 5 плавок, что сопоставимо со стойкостью аналогичных корундографитовых труб или превышает ее [3, с. 273; 15]. При этом в период между плавками температура кварцевых труб за относительно короткое время понижалась от 1550–1570 до 300–500 °С и наоборот (при очередной разливке), т. е. они подвергались достаточно резким циклическим термоударам.

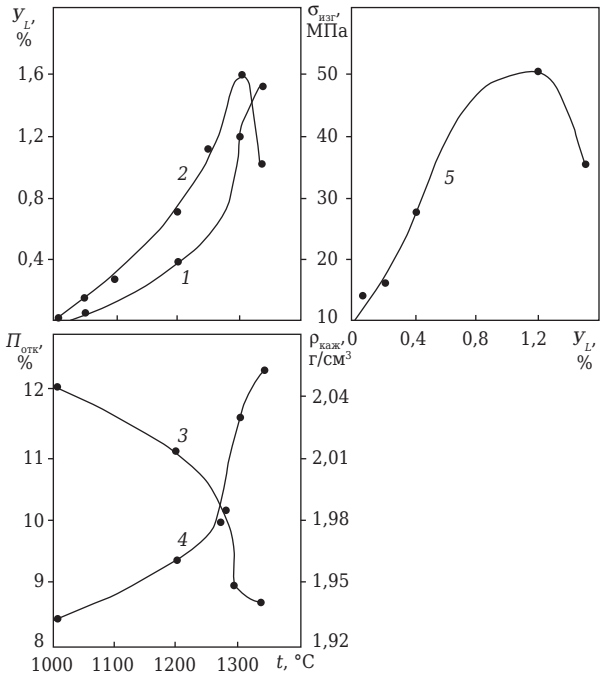

Рис. 5. Влияние температуры t обжига отливок из суспензии непрозрачного кварцевого стекла (содержание частиц менее 5 мкм 28 %, крупнее 63 мкм 14 %) на линейную усадку $У_L$ (*1*), предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ (*2*), открытую пористость $П_{отк}$ (*3*), кажущуюся плотность $\rho_{каж}$ (*4*) и зависимость $\sigma_{изг}$ от $У_L$ (*5*)

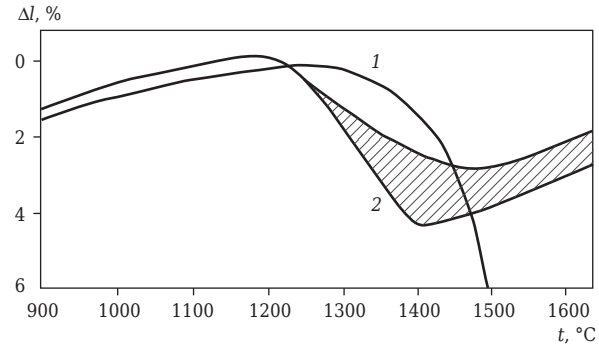

Рис. 6. Кривые деформации образцов под нагрузкой 0,2 МПа: *1* — высокоплотная спеченная при 1300 °С кварцевая керамика (*П* = 2 %) на основе прозрачного кварцевого стекла (99,8 % SiO_2); *2* — термообработанный при 1100 °С сталеразливочный огнеупор (*П* = 10 ÷ 15 %) на основе плавленого кварца (98,5–99 % SiO_2); Δ*l* — относительная деформация по отношению к точке максимального теплового расширения

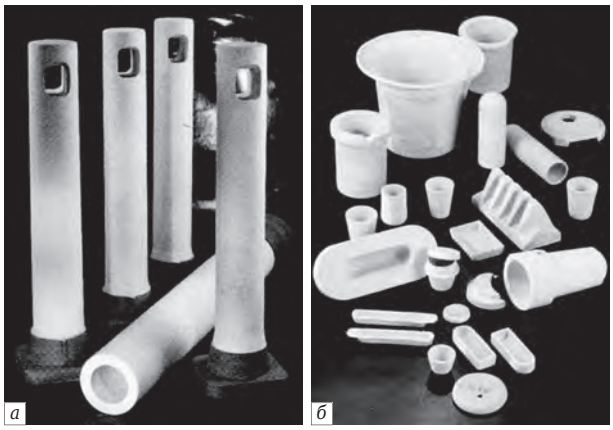

Рис. 7. Кварцевые сталеразливочные огнеупоры, формуемые центробежным способом (*а*), и изделия различного назначения, полученные шликерным литьем (*б*)

Известно [1–3, 5], что из всех модификаций кремнезема кристобалит является наиболее огнеупорным и химически стойким. Поэтому в определенных случаях, например при применении кварцевых огнеупоров в стекловарении, осуществляют предварительно термообработку материала для его кристобалитизации. Процесс кристобалитизации кварцевых огнеупоров существенно влияет на закономерности их деформации под нагрузкой (рис. 6). Сопоставительный анализ кривой *1* и области *2* на рис. 6 показывает, что чистота исходного материала, а также его исходная пористость существенно влияют на температуру начала деформации под нагрузкой и его деформируемость при повышенных температурах. Если для высокоплотной кварцевой керамики (кривая *1*) температура начала деформации составляет 1370 °С, то для материала, соответствующего области *2*, — только 1250 °С. В связи с большим содержанием примесей в плавленом кварце (в частности, Na_2O, Fe_2O_3) огнеупор на его основе (область *2*) уже при 1400 °С существенно кристобалитизируется и после достижения 2–4 %-ной деформации отмечается его рост. У материала на основе высокочистого кварцевого стекла (кривая *1*) ввиду его замедленного перехода в кристобалит подобного эффекта не наблюдается. Характерно, что температура начала деформации для закристобалитизированного кварцевого огнеупора достигает 1700 °С [5, 13], что превышает аналогичные значения для высококачественного динаса.

Исходя из изложенного, было бы логичным предположить, что все рассмотренные и проанализированные различия должны бы были привести к значительному осложнению технологии кварцевых огнеупоров и существенному ухудшению их свойств по сравнению с кварцевой керамикой. Именно такое различие и отмечалось в технологии и свойствах сравниваемых материалов до конца 80-х годов прошлого века. Однако если в области производства обтекателей ракет как основные технологические параметры, так и технологическое оборудование оказались «замороженными» на уровне достижений примерно 1970 г. [2, 3, 7, 23], то соответствующий уровень технологии в области производства огнеупоров на ПДЗ не только достиг уровня кварцевой керамики, но и существенно превзошел его. Несмотря на применение в качестве исходного материала менее чистого плавленого кварца (цена примерно в десятки раз ниже, чем у отходов прозрачного кварцевого стекла), плотность рядовых ВКВС как основополагающего параметра технологии на ПДЗ составляет 1,91–1,92 г/см^3, а при изготовлении обтекателей 1,87–1,89 г/см^3 [2, 3]. При этом продолжительность измельчения ВКВС в 2–3 раза меньше, а содержание в них высокодисперсных частиц существенно выше. Рабочий объем шаровых мельниц в производстве огнеупоров в 20–25 раз больше, а удельные энергозатраты на получение ВКВС на ПДЗ в 10 раз ниже, чем в производстве обтекателей [23]. На рис. 7 показаны кварцевые сталеразливочные огнеупоры, формуемые центробежным способом, и изделия различного назначения, полученные шликерным литьем.

Целесообразно еще раз акцентировать исключительную роль концентрации суспензий, поскольку она является определяющим технико-экономическим фактором в технологии. Это обусловлено следующим. За счет повышения плотности суспензии даже в пределах от 1,87 до 1,92 г/см^3 можно снизить не только пористость полуфабриката на 1,5–2,0 %, но и его усадку при сушке (долю брака). Кроме того, по мере умень-

шения исходной пористости можно снизить температуру обжига и уровень усадки, требуемый для достижения заданной прочности. Последнее позволяет уменьшить не только выход брака на стадии обжига, но и деформацию изделий и, соответственно, припуски изделий и затраты на механическую обработку. В последнее время в опытных работах на промышленных мельницах ПДЗ получены ВКВС плотностью 1,98–2,00 г/см^3 [2, 6]. Испытания опытной партии погружаемых стаканов на Магнитогорском металлургическом комбинате показали, что их удельный износ примерно в 1,5 раза ниже, чем у рядовых.

Значительная разница в технологии сравниваемых видов керамических и огнеупорных изделий отмечается и по важнейшим показателям, определяющим экономическую эффективность производства: удельному расходу сырья и доле производственного брака. Если выход годных изделий в производстве кварцевых огнеупоров на ПДЗ не ниже 97 %, то, по данным [3, 4], аналогичный показатель в производстве обтекателей не превышает 50 %. С учетом этого фактора, а также большого объема удаляемого при механической обработке обтекателей материала расход исходного сырья на производство составляет 5 кг на 1 кг изделия. Существенная доля затрат в технологии обтекателей из кварцевой керамики связана с необходимостью механической обработки с применением шлифования алмазными инструментами [3]. В производстве кварцевых изделий (даже таких массивных и высокоточных по размерам, как ролики массой до 100 кг) благодаря практически «безусадочной» технологии требуемая их точность достигается непосредственно в процессе формования (все изделия практически безусадочны). Эта особенность в сочетании с незначительным (до 3 %) браком производства и эффективной 100 %-ной утилизацией отходов производства обеспечивают весьма низкий расход плавленого кварца — 1,1 кг на 1 кг производимой продукции. Основной отход при производстве кварцевых изделий — слив высокодисперсной (до 5 мкм) суспензии плотностью 1,50–1,60 г/см^3 после центробежного формования. Его введение при мокром помоле ВКВС плавленого кварца в количестве 10 % позволяет в 1,5 раза ускорить процесс. Аналогичный эффект наблюдается при получении ВКВС боксита, но при этом еще повышается (на 200–250 °С) температура деформации под нагрузкой высокоглиноземистых керамобетонов вследствие протекания процесса их муллитизации, обусловленной введением высокодисперсного плавленого кварца в виде слива [5–8, 24]. Значительное удорожание стоимости керамических обтекателей обусловлено необходимостью проведения комплексных и дорогостоящих испытаний каждого изделия. С учетом всего изложенного не вызывает удивления тот факт, что стоимость изделий, полученных по сопоставляемым технологиям, различается в несколько десятков раз.

Таким образом, из сопоставления технологий производства технической кварцевой керамики на примере обтекателей ракет и кварцевых сталеразливочных огнеупоров, получаемых на основе ВКВС прозрачного или непрозрачного кварцевого стекла, следует, что наиболее значительными отличительными технологическими или технико-экономическими параметрами или факторами являются: тип и стоимость сырья, дисперсность и зерновое распределение формовочных систем, преобладающий способ формования, производительность и энергозатраты процесса получения ВКВС, удельный расход сырья. Важнейшим технологическим фактором при изготовлении как керамики, так и огнеупоров является плотность (концентрация) исходных формовочных литейных систем.

Библиографический список

1. ***Пивинский, Ю. Е.*** Кварцевая керамика / *Ю. Е. Пивинский, А. Г. Ромашин.* — М. : Металлургия, 1974. — 264 с.

2. ***Пивинский, Ю. Е.*** Кварцевая керамика и огнеупоры. В 2 т. Т. I. Теоретические основы и технологические процессы / *Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев* ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 672 с.

3. ***Пивинский, Ю. Е.*** Кварцевая керамика и огнеупоры. В 2 т. Том II. Материалы, их свойства и области применения / *Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев* ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 464 с.

4. ***Будников, П. П.*** Кварцевая керамика / *П. П. Будников, Ю. Е. Пивинский* // Успехи химии. — 1967. — Т. 36, № 3. — С. 511–542.

Budnikov P. P. / *P. P Budnikov, Yu. E. Pivinskii* // Russian Chemikal Reviews. — 1967. — Vol. 36, № 3. — P. 210–227.

5. ***Пивинский, Ю. Е.*** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. Т. 2 / *Ю. Е. Пивинский.* — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 668 с.

6. ***Пивинский, Ю. Е.*** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении : избр. тр. Т. 3. / *Ю. Е. Пивинский.* — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.

7. ***Пивинский, Ю. Е.*** Кварцевая керамика, искусственные керамические вяжущие (ВКВС) и керамобетоны — история и перспективы развития технологий / *Ю. Е. Пивинский* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — Часть 1, № 3. — С. 8–17; часть 2, № 4/5. — С. 9–18.

8. ***Пивинский, Ю. Е.*** ВКВС и керамобетоны в XXI веке — проблемы и перспективы применения технологий в области силикатного материаловедения / *Ю. Е. Пивинский* // Новые огнеупоры. — 2011. — Часть 1, № 3. — С. 120–130; часть 2, № 4. — С. 39–50.

Pivinskii, Yu. E. HCBS ceramic concretes in the XXI century — problems and prospects for applying technology in the field of silicate materials science. P. 1 / *Yu. E. Pivinskii* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 52, № 2. — P. 107–115.

9. ***Фроловский, Н. М.*** Служба графито-глиноземистых и плотных кремнеземистых вставок дозаторов при непрерывной разливке стали / *Н. М. Фроловский, М. Г. Чигринов, Ю. Е. Пивинский* [и др.] // Огнеупоры. — 1971. — № 10. — С. 19–23.

10. ***Пивинский, Ю. Е.*** Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров : избр. тр. Т. 1. / *Ю. Е. Пивинский.* — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 544 с.

11. ***Пивинский, Ю. Е.*** Разработка, внедрение в производство и служба кварцевых безобжиговых огнеупоров // *Ю. Е. Пивинский, Т. И. Литовская, О. Н. Самарина* [и др.] // Огнеупоры. — 1989. — № 9. — С. 40–44.

Pivinskii, Yu. E. Devolopment, introduction and service of unfired quartz refractories / *Yu. E. Pivinskii, T. I. Litovskaya, O. N. Samarina* // Refractories and Industrial Ceramics. — 1989. — Vol. 30, № 9. — P. 572–578.

12. ***Рожков, Е. В.*** Разработка и служба кварцевых погружаемых стаканов повышенной стойкости / *Е. В. Рожков, Ю. Е. Пивинский, В. И. Хабарова* [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 12. — С. 22–25.

Rozhkov, E. V. High-durability submerged fused silica nozzles for continuous steel casting machines: Design, fabrication and service / *E. V. Rozhkov, Yu. E. Pivinskii, V. I. Khabarova* // Refractories and Industrial Ceramics. — 1997. — Vol. 38, № 11. — P. 467–470.

13. ***Гришпун, Е. М.*** О технологии производства и службе кварцевых сталеразливочных огнеупоров. Ч. 1. Технологические особенности. Ч. 2. Некоторые свойства и особенности службы / *Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский, Е. В. Рожков* // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 4. — С. 42–45; № 6. — С. 42–46.

Grishpun, E. M. Production process and service of quartz steel-casting refractories. Part 1. Features of the process / *E. M. Grishpun, Yu. E. Pivinskii, E. V. Rozhkov* // Refractories and Industrial Ceramics. — 1999. — Vol. 40, № 3/4. — P. 170–173.

14. ***Гришпун, Е. М.*** ВКВС и керамобетоны — прорыв в технологии огнеупоров XXI века / *Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский* // Новые огнеупоры. — 2002. — № 2. — С. 28–33.

15. ***Пивинский, Ю. Е.*** О рекордной стойкости в службе кварцевых защитных труб для разливки стали / *Ю. Е. Пивинский, А. М. Гороховский, А. В. Макаров* // Новые огнеупоры. — 2004. — № 12. — С. 17, 18.

Pivinskii, Yu. E. Record-breaking durability of quartz protecting tubes for steel teeming tested under service conditions / *Yu. E. Pivinskii, A. M. Gorokhovskii, A. V. Makarov* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2005. — Vol. 46, № 1. — P. 27, 28.

16. ***Гришпун, Е. М.*** Двадцатилетняя эпоха сотрудничества / *Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский* // Новые огнеупоры. — 2007. — № 1. — С. 15–25.

17. ***Будников, П. П.*** Исследование условий получения высокоплотной керамики из кварцевого стекла / *П. П. Будников, Ю. Е. Пивинский* // Доклады АН УССР. Сер. Б. — 1968. — № 5. — С. 449–453 (на укр. яз.).

18. ***Будников, П. П.*** О влиянии спекания и кристаллизации керамики из плавленого кварца на ее прочность / *П. П. Будников, Ю. Е. Пивинский, Ф. Т. Горобец* // Доклады АН СССР. — 1968. — Том 180, № 6. — С. 1411–1414.

19. ***Будников, П. П.*** Исследование спекания керамики из плавленого кварца / *П. П. Будников, Ю. Е. Пивинский* // Журнал прикладной химии. — 1968. — № 5. — С. 957–964.

20. ***Пивинский, Ю. Е.*** Высокоплотная кварцевая керамика / *Ю. Е. Пивинский, Ф. Т. Горобец* // Огнеупоры. — 1968. — № 6. — С. 45–51.

Pivinskii, Yu. E. High-densety fused-seleca ceramics / *Yu. E. Pivinskii, F. T. Gorobets* // Refractories and Industrial Ceramics. — 1968. — Vol. 9, № 7/8. — P. 509–516.

21. ***Пивинский, Ю. Е.*** Некоторые особенности шликерного литья керамики из кварцевого стекла / *Ю. Е. Пивинский, Ф. Т. Горобец* // Стекло и керамика. — 1968. — № 5. — С. 19–22.

Pivinskii, Yu. E. Some features of slip casting quartz glass ceramics / *Yu. E. Pivinskii, F. T. Gorobets* // Glass and Ceramics. — 1968. — Vol. 25, № 5. — P. 285–288.

22. ***Пивинский, Ю. Е.*** Высококонцентрированные суспензии непрозрачного кварцевого стекла и материалы на их основе / *Ю. Е. Пивинский, Н. Г. Котова, Ф. С. Каплан* // Огнеупоры. — 1986. — № 6. — С. 14–19.

Pivinskii Yu. E. Higly concentrated suspensions of nontransparent fused quartz and matirials based on them / *Yu. E. Pivinskii, N. G. Kotova, F. S. Kaplan* // Refractories and Industrial Ceramics. — 1986. — Vol. 27, № 5. — P. 318–323.

23. ***Пивинский, Ю. Е.*** Кварцевая керамика, ВКВС, керамобетоны — страницы истории (десятилетия спустя об этом можно рассказать) / *Ю. Е. Пивинский* // Новые огнеупоры. — 2007. — № 2. — С. 56–64.

24. ***Пивинский, Ю. Е.*** Нанодисперсный кремнезем и некоторые аспекты нанотехнологий в области силикатного материаловедения. Ч. 2 / *Ю. Е. Пивинский* // Новые огнеупоры. — 2007. — № 12. — С. 28–38.

Pivinskii, Yu. E. Nanodisperse silica and same aspects nanotechnologies in the field of silicate science. P. 2 / *Yu. E. Pivinskii* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2007. — Vol. 48, №. 6. — P. 435–443. ■

Получено 16.05.14
© Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, 2014 г.