

К 50-летию публикации статьи П. П. Будникова и Ю. Е. Пивинского
«Кварцевая керамика»

Д. т. н. Ю. Е. Пивинский (✉)

ООО «НВФ «Керамбет-Огнеупор», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.762.2(091)

ПОЛУВЕКОВАЯ ЭПОХА РАЗВИТИЯ ОТЕЧЕСТВЕННОЙ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ. Часть 2*¹

Разработка и реализация технологий производства кварцевой керамики для ракетно-космической техники, а в дальнейшем для разливки стали и огнеупоров другого назначения — уникальные примеры наукоемких отечественных технологий в области неорганического материаловедения. Отличительная особенность технологии производства кварцевых изделий — высокая прочность и пониженная пористость исходного полуфабриката, что позволяет достигать требуемых эксплуатационных характеристик изделий при пониженной температуре обжига и незначительной усадке. Охарактеризованы принципиальные различия технологии производства кварцевых огнеупоров и технической кварцевой керамики.

Ключевые слова: кварцевые огнеупоры для разливки стали, плавленный кварц, кварцевая керамика и пено-керамика, обтекатели ракет, шликерное литье, центробежное формование, керамобетонная технология.

В части 1 настоящей статьи рассмотрены приоритетные аспекты разработки и реализации технологии получения кварцевой керамики технического назначения, и в особенности материалов для ракетно-космической техники. В части 2 статьи основное внимание уделено реализации этих технологий в производстве материалов и изделий конструкционного назначения (прежде всего ракетно-космической техники), а также в производстве огнеупоров (прежде всего для разливки стали).

КВАРЦЕВАЯ КЕРАМИКА ДЛЯ РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

Крайне жесткие требования, предъявляемые к керамическим конструкционным материалам для ракетно-космической техники, объясняются исключительно сложными условиями их эксплуатации при высоких температурах. Например, головные обтекатели и радиопрозрачные окна летательных аппаратов испытывают при службе воздействие высоких температур и давлений, что вызывает разрушение конструкций вследствие испарения, сублимации, сгорания и уноса разрушенных и оплавившихся частиц материала [6, 29]. Головной керамический антенный обтекатель является одним из важнейших элементов современных ракет, управляемых методом радиолокационного наведения. Его функция — не только защита

антенного блока от воздействия климатических и аэродинамических факторов, но и определение тактико-технических характеристик самой ракеты. Высокие требования к головным антенным обтекателям для ракет, работающих при скоростях 5–12 М, определяются тем, что температура за счет аэродинамического нагрева на поверхности может достигать 2000 °С, а силовые нагрузки 10 т [29].

Чтобы обеспечить требования надежной эксплуатации обтекателей высокоскоростных ракет, материалы для их получения должны обладать комплексом специальных свойств: низкой теплопроводностью, что позволяет локализовать тепло в тонком поверхностном слое; высокой термостойкостью, позволяющей использовать конструкции в условиях интенсивного нагрева без разрушения; повышенной механической прочностью, обеспечивающей несущую способность конструкций при высоких температурах; высокой устойчивостью к абляции; стабильностью радиотехнических характеристик в широком диапазоне температур и целым рядом других свойств [4–6, 29, 30]. Кроме того, эти материалы должны обладать высокой технологичностью при изготовлении на их основе крупногабаритных и точных по геометрическим размерам изделий.

Как показала многолетняя практика, наиболее подходящим и перспективным материалом для этой цели является кварцевая керамика, полученная по технологиям, разработанным еще в конце 60-х годов прошлого века [4–6]. При изготовлении заготовок антенных обтекателей по технологии технической кварцевой керамики важна исключительно высокая концентрация исходных формовочных систем (ВКВС), что позволяет получить на их основе прочный полуфабрикат исходной пористостью 10–13 % [4, 5]. Столь низких значений исходной пористости полуфабриката не было достигнуто ни

*¹ Продолжение. Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 3 за 2017 г.



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

на одном из керамических материалов при формировании изделий не только шликерным литьем, но и прессованием при сверхвысоком давлении (не только в 60–70-е годы прошлого века, но и до настоящего времени). И если в традиционных технологиях керамики основная стадия уплотнения материала достигалась преимущественно в процессе спекания, то в новой технологии ее удалось перенести на процессы получения суспензий и формования. Благодаря этому впервые удалось получить высокоплотную прочную керамику при низких значениях усадки и температуры спекания [4–6], что позволило избежать неблагоприятного эффекта кристобалитизации. Исключительно важным в технологии изготовления заготовок обтекателей является тот факт, что в высушенном состоянии они обладают высокой плотностью и поэтому их требуемые показатели пористости ($< 10\%$) и предела прочности при изгибе (40–50 МПа) достигаются при температуре обжига 1210–1260 °С. При этом усадка при спекании, как правило, не превышает 1 %. Благодаря этому достигнуто уменьшение короблений изделий при обжиге, что, в свою очередь, позволило уменьшить допуски на их механическую обработку.

На начальном этапе реализации технологии технической кварцевой керамики были изготовлены радиопрозрачные окна антенн телеметрии и малогабаритные обтекатели бортовых систем связи [30]. Уже в 70–80 годах прошлого века Обнинское ОНПП «Технология» становится единственным в России разработчиком и производителем керамических антенных обтекателей для ракет наземного, воздушного и морского базирования, работающих при температурах до 3000 °С [29–33]. Только в Обнинске *«производятся обтекатели для ракет самых совершенных в мире ракетных комплексов ПВО С-300-300. Ракеты С-300 с обнинскими обтекателями сегодня охраняют не только рубежи России, стран СНГ, но и многих других стран. Кроме того, обтекатели из кварцевой керамики в составе комплексов С-300 поставляются в Китай, Индию, Вьетнам, на Кипр и в другие страны»* [34, 35]. Известно [32], что во многом благодаря обтекателям из кварцевой керамики по точности и скорости полета ракеты ракетный комплекс С-300 не имеет себе равных в мире. Это же относится к обтекателям сверхскоростной ракеты для сверхдальнего зенитно-ракетного комплекса С-400. Ракеты как зенитно-ракетного комплекса С-300 (С-300В, С-300ПМУ, С-300ПМУ1), так и зенитно-ракетной системы С-400 «Триумф» относятся к ракетам класса поверхность – воздух по принципу радиолокационного наведения. При этом диапазон скорости поражаемых целей находится в пределах 2253–6450 м/с [29], что соответствует скорости в пределах 7–19 М. Следует отметить, что по критерию стоимости – эффективность зенитно-ракетная система С-400 «Триумф» обеспечивает выигрыш примерно в 2 раза по сравнению с С-300. Эта система способна работать с применением как новых ракет, так и ракет старой разработки, входивших в С-300 1ПМУ-2*².

Кварцевая керамика является актуальным материалом для изготовления обтекателей ракет рассмотренного класса благодаря сочетанию комплекса свойств. Самым существенным при этом является термостойкость. По показателям экспериментального критерия ΔT (температурному перепаду по толщине стенки, который выдерживает материал без разрушения) кварцевая керамика в зависимости от толщины стенки изделия и коэффициента теплопередачи в 4–7 раз превосходит пирокерам 9606 (материал обтекателей в США) и в 5–15 раз корундовую керамику [29]. Для материала обтекателя весьма важной является также его теплопроводность, поскольку при температуре наружной поверхности 1000 °С температура антенного блока не должна превышать 200 °С. Для обтекателей, работающих при скорости 6–12 М, только оболочки из кварцевой керамики удовлетворяют этим требованиям [29, 30]. Важными преимуществами кварцевой керамики являются увеличение ее прочности при нагреве выше 900 °С [4, 6], а также стабильность диэлектрической проницаемости в широком интервале температур [29, 30]. Благодаря низкой теплопроводности кварцевой керамики в условиях кратковременного нагрева температура локализуется в поверхностном слое до 0,5 мм, что не ухудшает радиотехнические характеристики материала.

Применительно к разработке головных обтекателей из кварцевой керамики создаются также композиционные конструкции, позволяющие минимизировать механические нагрузки на керамическую оболочку. Так, для ракет типа ПРО 5Я27 «Стрела» керамическая оболочка из кварцевой керамики, модифицированной оксидом хрома [36] для увеличения излучательной способности, выполняет в основном функцию теплозащиты, а вся несущая нагрузка приходится на внутреннюю стеклопластиковую оболочку. Обтекатели такой конструкции работоспособны при полетах на скорости 10–15 М, что соответствует температуре на поверхности обтекателя за счет аэродинамического нагрева в интервале 2500–3000 °С [30]. Следует отметить, что при разработке и внедрении обтекателей из кварцевой керамики весьма сложная техническая задача возникла в их стыковке с металлическим шпангоутом, с помощью которого обтекатель состыковывается со вторым отсеком ракеты. Некоторые из многих вариантов, апробированных при решении возникшей при этом проблемы, обусловленной различием теплового расширения керамики и металла, описаны в публикации [28, с. 95–100].

Накопленные знания и технологический опыт реализации производства кварцевой керамики в ОНПП «Технология» способствовали применению технологий ВКВС в разработке стеклокерамических (ситалловых) материалов литийалюмосиликатного состава для создания обтекателей ракет со сред-

*² Зенитно-ракетная система С-400 «Триумф» / Армейский вестник / <http://www.army-news.ru> > 2010/09.

ней скоростью полета класса воздух – воздух и поверхность – воздух. В технологии материалов этого состава, разработанной Е. И. Суздальцевым [6, 29, 37–39], удалось не только «переварить» уже существовавшие принципы и технологические процессы получения кварцевой керамики применительно к материалам нового состава, но и успешно использовать имеющееся для производства кварцевой керамики оборудование. Стеклокерамические обтекатели производятся по этой технологии в значительных количествах [28, 39]. Благодаря значительному бюджетному финансированию инвестиционного проекта (168 млн руб. за 2001–2008 гг.) ОНПП «Технология» *«удалось по этой технологии разработать обтекатели для ракет ОКБ «Вымпел» РВВ и РВВАЕ и создать их производство, позволившее обеспечить комплектацию этих ракет нашими обтекателями взамен украинских обтекателей с завода «Автостекло», а также разработку ситалловых обтекателей для других ракет»* [28, с. 313–314]. Эту работу вполне можно привести в пример успешного инновационного импортозамещения.

В противоположность развитию работ по получению плотной и прочной керамики для ракетно-космической техники важное значение имеют также высокопористые и относительно низкопроводные материалы, характеризующиеся низкой теплопроводностью [4–6]. Высокопористая кварцевая керамика имеет значительное преимущество по сравнению с аналогичными по пористости другими керамическими материалами. Так, в публикации [40, с. 24] еще за многие годы до разработки и пуска американских «Шатлов» и советского «Бурана» отмечено: *«Вес системы, необходимой для защиты корабля от перегрева, является одним из основных показателей. В этом смысле пенокерамика из кварцевого стекла имеет преимущества перед такими материалами, как Al_2O_3 , ZrO_2 . По теплоизоляционным свойствам, отнесенным к одинаковому весовому показателю, названные материалы в порядке улучшения своих теплоизоляционных свойств располагаются в следующий ряд: $Al_2O_3 > ZrO_2 > SiO_2$, чему соответствуют уменьшающиеся значения произведения $\lambda \cdot \rho$ (λ — коэффициент теплопроводности, ρ — объемный вес): $10,5 > 3,4 > 1,8$ »*. На основе концентрированных суспензий кварцевого стекла [4, 41, 42] получена кварцевая пенокерамика, характеризующаяся кажущейся плотностью 0,4–0,8 г/см³, пористостью 60–80 %, пределом прочности при сжатии 2–7 МПа и теплопроводностью 0,2–0,5 Вт/(м·град). Технология получения и основные характеристики всех известных высокопористых материалов на основе кварцевого стекла обобщены в публикации [6, с. 189–217].

Особые проблемы с теплоизоляцией объектов возникли в процессе освоения космического пространства с помощью орбитальных кораблей многократного использования («Колумбия», «Челенджер», «Буран»). По данным различных авторов, обобщенным в публикации [6], температура на поверхности корабля при запуске и возвращении до-

стигает 1000–1500 °С, а при полете в космосе может снижаться до минус 150 °С. По некоторым данным [6, с. 208], площадь корабля, подверженная нагреву выше 1260 °С, составляет 480 м². Для тепловой защиты орбитальных кораблей применяли теплозащитные материалы на основе высокочистого супертонкого кварцевого волокна, полученные по известной технологии [6, с. 211]. Характеристика этих материалов: плотность 0,14–0,35 г/см³, предел прочности при изгибе 0,15–1,16 МПа, теплопроводность 0,05–0,13 Вт/(м·°С). Сообщается [32], что в корабле «Буран» (рис. 1) из 100 т общей его массы 10 т составила продукция ОНПП «Технология». При этом значительную долю занимает сверхлегкая теплозащита из волокнистой высокопористой кварцевой керамики, разработанной и изготовленной на этом предприятии. В настоящее время в Обнинском ОНПП «Технология» разработан новый материал ТЗМ-23 на основе более дешевого кремнеземного волокна марки PS-23 и кремнийорганического связующего [6, с. 212].

КВАРЦЕВАЯ КЕРАМИКА В КАЧЕСТВЕ ОГНЕУПОРОВ (КВАРЦЕВЫЕ ОГНЕУПОРЫ)

Несмотря на множество примеров положительного применения изделий и конструкций из кварцевой керамики в качестве огнеупоров [4–6], по объему производства и технической значимости доминирующими в этом ряду являются погружаемые стаканы и защитные трубы для МНЛЗ [5, 6, 16–20]. Работы, связанные с созданием кварцевых огнеупоров для МНЛЗ, были начаты в СССР в конце 1970-х годов. Первое сообщение об успешном испытании образцов, изготовленных в Обнинске из высокоплотной кварцевой керамики, относится к 1971 г. [43]; фактические испытания проведены в 1970 г. Вставки-дозаторы, испытанные в промежуточном ковше



Рис. 1. Орбитальный корабль «Буран» с ракетоносителем «Энергия» перед стартом

МНЛЗ завода «Сиб-электросталь» при разливке инструментальной стали, показали преимущество кварцевых изделий перед глиноземографитовыми.

В связи с освоением непрерывной разливки стали на НЛМК еще в начале 1970-х годов на Подольском заводе огнеупорных изделий (ПЗОИ) был построен первый в СССР специализированный цех по производству огнеупоров на основе плавленного кварца. Производство плавленного кварца из кварцевого песка тоже было организовано на ПЗОИ [5]. Поскольку попытки освоения технологии производства кварцевых огнеупоров по рекомендациям специалистов ВИО не дали положительных результатов, была принята технология, близкая к технологии получения освоенной уже в то время кварцевой керамики: одностадийный мокрый помол предварительно дробленного плавленного кварца, стабилизация суспензий механическим перемешиванием, шликерное литье в гипсовые формы [5, 6]. Обжиг изделий осуществлялся в специально разработанных для этой цели туннельных печах. Фундаментальное отличие этой технологии от технологии кварцевой керамики [4] состояло в том, что плотность полученных суспензий находилась в пределах 1,68–1,72 г/см³, что обуславливало низкое качество изделий. Стойкость погружаемых стаканов первого этапа освоения их производства на ПЗОИ составила в среднем 100–160 т для низколегированных и рядовых марок сталей. Постепенно по мере освоения технологии и повышения плотности суспензий до 1,75–1,80 г/см³ стойкость стаканов была увеличена до 140–200 т [6].

Еще начиная с середины 1970-х годов автор настоящей статьи практически на общественных началах сотрудничал с ПЗОИ, пытаясь совершенствовать технологию и повысить качество изделий. Именно на этом заводе совместно с его работниками еще в 1970-е годы были получены и успешно испытаны на НЛМК опытные партии безобжиговых кварцевых огнеупоров для разливки стали [44–46]. Официальное наше сотрудничество с ПЗОИ (в рамках хоздоговоров) было возобновлено в 1984 г., когда автор уже работал в ВИО. В те годы задача состояла не только в значительном увеличении объема производства, но и в стабилизации качества изделий. Сложности, которые возникли на ПЗОИ при попытке автором кардинально совершенствовать технологию, иллюстрирует фрагмент под заглавием «Проигнорированные рекомендации, или как умирают производства» [4, с. 41–45, 16, с. 621–625], в котором приведен перечень рекомендаций, предложенных заводу в марте 1987 г. Главная причина низких технико-экономических показателей производства и низкого качества продукции (из-за присутствия кристобалита отмечались случаи аварийного разрушения стаканов на МНЛЗ) состояла в следующем: пониженная плотность суспензий при помоле (до 1,80 г/см³) не позволяла получать полуфабрикат повышенной плотности, а для достижения требуемой пористо-

сти изделий их обжиг необходимо было проводить в области тех температур, где возможно образование кристобалита, приводящего к браку в производстве или к аварийным ситуациям при разливке стали. Однако эти рекомендации руководителями ПЗОИ были проигнорированы. Они считали, что, являясь монополистами в производстве кварцевых огнеупоров, технологию можно не совершенствовать, и в середине 1987 г. договор автора с ПЗОИ был аннулирован. Однако очень скоро у ПЗОИ появился конкурент — Первоуральский динасовый завод с принципиально новым подходом к новым технологиям. «Заморозив» технологию на уровне начала 1980-х годов, ПЗОИ начал уменьшать объемы производства. Еще в 2001–2002 гг. было прекращено производство сначала погружаемых стаканов (до самого конца — литье в гипсовых формах), а затем и защитных труб. Таким образом, через 30 лет исчезло процветающее и самое прибыльное для завода производство.

Первые опытные работы по получению кварцевых огнеупоров на ПДЗ были начаты в середине 80-х годов прошлого века в связи с заданием Минчермета СССР по разработке технологии и организации импортозамещающего производства оболочек роликов для печей типа Тандем, применяемых на НЛМК и ЧерМК для отжига стали специальных марок [6, 26]. На таких печах, поставляемых французской фирмой, ранее эксплуатировали импортные огнеупоры марки МАСРОК (MASROK). Оболочки роликов характеризовались значительно большими, чем сталеразливочные трубы и стаканы, габаритными размерами — длиной до 1800 и диаметром 230 мм при массе до 100 кг и высокой точностью размеров. В связи с этим резко усложнилась технология их производства. Попытки применения существовавшей в те годы технологии кварцевых огнеупоров на ПЗОИ для новой цели не привели к успеху. Так, за весь 1986 год интенсивной работы не было получено ни одного качественного изделия.

В конце 1986 г. к решению этой проблемы совместно с коллективом инженерно-технических работников ПДЗ приступили сотрудники лаборатории огнеупоров и масс на основе керамических суспензий ВИО, возглавляемой Ю. Е. Пивинским [26]. В результате этого плодотворного сотрудничества уже в 1987 г. впервые были разработаны промышленный вариант технологии мокрого помола высококонцентрированных суспензий SiO₂ (1,88–1,90 г/см³), а также метод центробежного литья оболочек роликов с переменной частотой вращения формы [5, 26, 47–49]. Сотрудниками ВИО был разработан и поставлен на завод опытный образец уникального формовочного агрегата; по его принципу и подобию были изготовлены на заводе все действующие ныне формовочные станки. Принципиально важным в освоении технологии кварцевых огнеупоров оказался тот факт, что применение высокоплотных суспензий (а соответственно, и высокоплотных и прочных отливок на их основе)

позволило достичь требуемой прочности изделий с помощью гидротермальной обработки или термообработки в печах при пониженных температурах [5, 26, 47]. Таким образом, уже в начале 1987 г. проблема производства оболочек роликов в СССР была решена (рис. 2), а их стойкость превышала стойкость импортных изделий [47]. Постепенно начали осваивать производство и более массовой продукции — погружаемых стаканов и защитных труб по центробежной технологии. По сравнению с процессом литья в гипсовые формы в условиях крупномасштабного производства этот метод оказался исключительно эффективным — продолжительность формования сократилась в 50–70 раз, а срок службы форм увеличился в тысячи раз [48, 49]. В 1990 г. аналогичная технология кварцевых огнеупоров с применением высокоплотных суспензий и центробежного метода формования была внедрена на Красногоровском огнеупорном заводе. Производство в относительно небольшом объеме (300–400 т в год) продолжалось на протяжении 25 лет и было прекращено в 2014 г.

Следует отметить, что в годы освоения технологии кварцевых огнеупоров на ПДЗ эта продукция не считалась особенно перспективной. Еще в середине 80-х годов прошлого века ведущими специалистами ВИО и ВПО «Союзогнеупор» Минчермета СССР разрабатывались планы перспективного развития огнеупорной отрасли страны вплоть до 2000 г. В области огнеупоров для МНЛЗ, следуя общепринятой мировой тенденции, бесспорный приоритет был отдан корундографитовым огнеупорам. Доля кварцевых огнеупоров в общем объеме их потребления к концу 1990-х годов, согласно прогнозу, должна была уменьшиться до 10–20 %. В те годы практически монопольным производителем кварцевых огнеупоров являлся ПЗОИ; на ПДЗ в 1988 г. было выпущено всего лишь 74 т кварцевых огнеупоров. Несмотря на это, в декабре 1988 г. между ПДЗ и нашей лабораторией в ВИО был составлен договор о творческом содружестве, предусматривающий резкий ежегодный рост производства до 5000 т кварцевых огнеупоров в год, хотя в то время общий выпуск этой продукции в СССР не превышал 1000 т в год.

На рис. 3 показана динамика производства кварцевых огнеупоров за 20-летний период (1987–2006 гг.) [26]. В начальный период (до 1991 г.) рост объема производства был незначительным. Резкий рост отмечался во второй половине 1990-х годов. От 1990 до 1995 г. объем производства увеличился в 5,5 раза и оказался для ПДЗ жизненно важным. В те годы в силу ряда причин, не зависящих от завода, он обвально (в 5–6 раз) терял объемы производства основной своей почти монопольной продукции — динасы. В условиях развала хозяйственных связей между предприятиями металлургического комплекса страны и хлынувшей на российский рынок более качественной огнеупорной продукции западных производителей завод для своего выживания был обязан найти выход из создавшегося положения. И



Рис. 2. Оболочки роликов печей для термообработки листовой стали специальных марок, полученные на основе ВКВС плавленного кварца центробежным методом

один из первых шагов в решении проблем состоял в значительном расширении производства на заводе огнеупорной продукции из плавленного кварца (кварцевых огнеупоров).

В те годы кварцевые огнеупоры (прежде всего погружаемые стаканы и защитные трубы) оказались более востребованными, чем большинство традиционных. Их рост производства был обусловлен не только необходимостью в высокорентабельной продукции, но и возрастающей потребностью металлургов в этой продукции. Согласно хронике важнейших событий в деятельности ПДЗ, уже в 1996 г. производство кварцевой керамики достигло 28 % всего объема товарной продукции завода [50, с. 213]. С учетом самой высокой рентабельности этого производства его доля в прибыли завода была существенно выше (60–70 %). Между тем, как следует из рис. 3, в последующие годы объемы ее производства существенно увеличились, и уже в середине 1990-х годов кварцевые огнеупоры производства ПДЗ по своим эксплуатационным характеристикам заметно превосходили аналогичные изделия, производимые тогда на ПЗОИ [51]. Поэтому ПДЗ в эти годы становится сначала основным производителем этой продукции, а с 2001 г. — монопольным. В последующие 10 лет (1996–2006 гг.) отмечается значительный рост объема производства, который

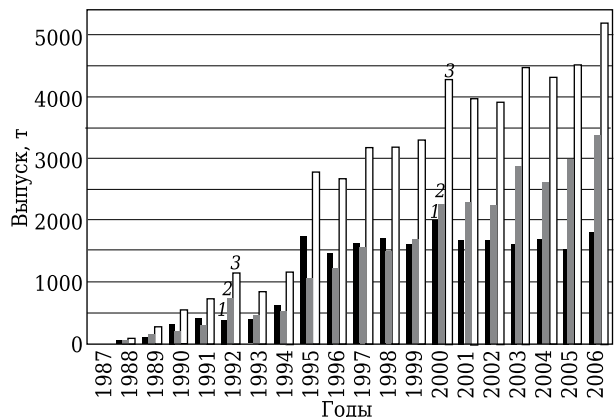


Рис. 3. Динамика производства кварцевых огнеупоров на ПДЗ: 1 — погружаемые стаканы; 2 — защитные трубы; 3 — общий объем производства

в 2006 г. достиг 5200 т, что даже несколько превысило максимальные объемы по нашему прогнозу 1988 г. [18, с. 628]. Согласно [26] за 20 лет (1987–2006 гг.) на ПДЗ произведено около 52 тыс. т, или около 2,8 млн погружаемых стаканов и защитных труб. Кроме того, за тот же период изготовлено около 8 тыс. оболочек роликов и 760 тыс. других изделий для других областей промышленности. По ориентировочным суммарным данным, общее производство кварцевых огнеупоров на ПДЗ за 30-летний период по состоянию на 2017 г. составляет около 80 тыс. т, что по современным ценам этих изделий соответствует примерно 10 млрд руб. товарной продукции.

История развития технологии материалов на основе ВКВС за весь предшествующий почти 50-летний период свидетельствует о том, что каждый из этапов ее продвижения сопровождался упреждающим созданием реальных изобретений и реализацией технико-экономических инноваций [5, 26, 52–59]. Так, чтобы раздвинуть рамки технологии — от технической кварцевой керамики (очень дорогие материалы для ракетно-космической техники) до относительно дешевых по сравнению с обтекателями огнеупоров аналогичного химического состава с такой же высокой термостойкостью, нужно было решить казавшуюся нереальной задачу — увеличить объемы производства в тысячи раз, а себестоимость материалов снизить в десятки, а может быть, и в 100 раз [53, 58]. Каким же образом была решена эта задача, позволившая создать огнеупоры, присутствующие на сверхконкурентном рынке уже более 45 лет? Исходя из принципа разумной достаточности, в допустимых пределах были снижены требования к чистоте исходного сырья (содержание примесей); был разработан и внедрен принципиально новый плазменный реактор для получения плавленного кварца [5, 26, 53], что уменьшило стоимость сырья в десятки раз. Были сконструированы и изготовлены шаровые мельницы с 20–30-кратным увеличением рабочего объема [4]. При этом их футеровка из плавленного кварца была заменена на высокоглиноземистую, что повысило ее стойкость от 10–12 до 500–600 помолов. Дорогостоящие и быстро изнашиваемые мелющие тела из прозрачного кварцевого стекла были заменены на высокоглиноземистые, которые в 10 раз дешевле и ускоряют помол в 3 раза.

Важным шагом в совершенствовании производства была разработка керамобетонной технологии огнеупоров, что позволило уменьшить расход ВКВС почти в 2 раза [53, 54]. При этом была не только значительно снижена их себестоимость, но и повышена стойкость в службе [5, 6, 27, 51–54]. Кроме того, были уменьшены энергозатраты, связанные с сушкой и обжигом. Благодаря минимальной усадке при термообработке изделий (до 0,2–0,3 %) и высокоточным размерам металлических форм для центробежного формования отпала необходимость в механической обработке изделий, что весь-

ма энергозатратно при изготовлении как заготовок обтекателей, так и корундографитовых изделий [5, 53]. Если в производстве обтекателей доля брака производства составляет 60 %, то в производстве кварцевых огнеупоров она превышает 2 % (при этом последний полностью утилизируют). При этом технология постоянно совершенствуется и превосходит технологию производства ракетных обтекателей, которая по основным технологическим параметрам осталась «замороженной» на уровне начала 70-х годов прошлого века [5, 23].

Принципиально важным инновационным достижением в области производства кварцевых огнеупоров для разлива стали на ПДЗ, реализованным во второй половине 90-х годов прошлого века, явилась разработка технологии центробежного формования огнеупоров зернистого строения с керамобетонной структурой [5, 6, 17, 53–59]. С применением этой технологии удалось получить относительно равномерную по толщине изделия структуру материала при содержании крупной фракции (0,05–2 мм) до 60–70 %. Такой среднезернистый керамобетон характеризуется пористостью 10–12 % и вместе с тем тонкокапиллярной структурой. Реализация этой технологии сопровождалась одновременным понижением затрат производства за счет использования эффекта введения при мокром помолу слива (отхода производства центробежного формования). При этом представилось возможным не только эффективно использовать отходы, но и значительно (в 1,5 раза) ускорить процесс измельчения, а также повысить плотность суспензии до 1,91–1,93 г/см³.

В 2005–2006 гг. в серии опытных помолов достигнут рекордный уровень плотности ВКВС (1,98–2,0 г/см³, влажность <9 %) [5, 18]. Погружаемые стаканы, полученные на основе этих ВКВС, характеризовались значительно меньшим (на 40–50 %) износом в службе (по результатам контрольных замеров износа изделий после эксплуатации на МНЛЗ ММК в начале 2006 г.). При необходимости погружаемые стаканы могли быть изготовлены с дополнительным утолщением стенки, находящейся при эксплуатации в шлаковой зоне. Использование керамобетонной технологии при получении кварцевых огнеупоров как имеет значительные экономические преимущества (сокращается расход вяжущего), так и определяет повышенную стойкость изделий в службе. В настоящее время весь ассортимент погружаемых стаканов и защитных труб на ПДЗ производится по лицензии ООО «НВФ «Керамбет-Огнеупор» по этой технологии.

В отличие от вариантов безобжиговой технологии кварцевых огнеупоров, предусматривающих, как правило, гидротермальную (автоклавною) обработку предварительно высушенных изделий [44–47], в последние годы разработан и опробован новый способ получения безобжиговых кварцевых огнеупоров [60–63]. В этом способе эффект упрочнения материала по УХАКС-механизму [16–19, 47] достигается вве-

дением в исходную формовочную систему оптимальной добавки порошка силикат-глыбы (дисперсный метасиликат натрия) с последующими формованием и сушкой [60–63]. Режим сушки должен обеспечивать растворение в поровом объеме материала частиц метасиликата натрия, а соответственно, и SiO_2 на контактах частиц полуфабриката с последующей полимеризацией порового раствора на заключительной стадии сушки (до 110–120 °С), что сопровождается значительным ростом прочности [62, 63]. В результате промышленных испытаний кварцевых защитных труб для разлива стали установлено, что по эксплуатационным характеристикам они не уступают аналогичным обожженным изделиям [63].

Одними из важнейших факторов продолжительной «живучести» разработанных нами кварцевых огнеупоров для разлива стали вопреки отрицательным предсказаниям являются их высокие технико-экономические показатели, оцениваемые обычно соотношением цена : качество. Их производство является высокорентабельным для производителя и весьма эффективным для потребителя [53, 55–58]. При этом особую роль играет их надежность в службе — за последние 25 лет не известен ни один

случай аварийности, связанный с качеством кварцевых огнеупоров. В то же время применительно к различным типам корундографитовых огнеупоров как зарубежного, так и отечественного производства в связи с их недостаточной термостойкостью такие случаи далеко не единичны.

Таким образом, в основе технологии как технической керамики (материалы и изделия для ракетно-космической техники), так и различных видов кварцевых огнеупоров лежит одностадийный способ получения ВКВС кварцевого стекла или плавленного кварца, позволяющий посредством шликерного или центробежного литья получить исходный полуфабрикат с высокими плотностью и прочностью. При относительно низкой усадке при обжиге изделия не содержат кристобалита и имеют высокие прочность и термостойкость. Охарактеризованы принципиальные различия технологии производства кварцевых огнеупоров и кварцевой керамики, а также отличительные особенности технологии и свойства кварцевой керамики, благодаря которым изделия на ее основе нашли широкое применение как в ракетно-космической технике, так и в металлургии.

(Продолжение следует)

Библиографический список

29. **Суздальцев, Е. И.** Керамические радиопрозрачные материалы: вчера, сегодня, завтра / Е. И. Суздальцев // Новые огнеупоры. — 2014. — № 10. — С. 5–18.
30. **Ромашин, А. Г.** Конструкционные керамические и волокнистые материалы на основе кварцевого стекла / А. Г. Ромашин, М. Ю. Русин, Ф. Я. Бородай // Новые огнеупоры. — 2004. — № 10. — С. 12–18.
31. **Ромашин, А. Г.** Научные и практические аспекты изготовления крупногабаритных, сложнопровольных изделий из кварцевой керамики. Часть I. Статистический анализ устойчивости технологического процесса изготовления изделий / А. Г. Ромашин, Е. И. Суздальцев, М. Ю. Русин // Новые огнеупоры. — 2004. — № 9. — С. 34–40.
32. **Ромашин, А. Г.** ФГУП «ОНПП «Технология» — 45 лет / А. Г. Ромашин // Новые огнеупоры. — 2004. — № 10. — С. 3–8.
33. **Ромашин, А. Г.** Создание и развитие ОАО «ОНПП «Технология» / А. Г. Ромашин // Новые огнеупоры. — 2014. — № 10. — С. 3, 4.
34. **Русин, М. Ю.** От технологического задания на разработку к экспорту обтекателей / М. Ю. Русин // Наука производству. — 1999. — № 22. — С. 14–16.
35. **Русин, М. Ю.** Как «Технология» камни летать научила / М. Ю. Русин // Журнал «Город» (г. Обнинск). — 1999. — № 2. — С. 20, 21 (юбилейный выпуск, посвященный 40-летию ОНПП «Технология»).
36. **Бородай, Ф. Я.** Легирование кварцевой керамики / Ф. Я. Бородай // Стекло и керамика. — 1990. — № 11. — С. 22–24.
37. **Суздальцев, Е. И.** Радиопрозрачные высокотермостойкие материалы 21 века / Е. И. Суздальцев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2002. — № 3. — С. 42–50.
38. **Суздальцев, Е. И.** Исследование процессов получения высокоплотных водных суспензий и формования заготовок из стекла литийалюмосиликатного состава / Е. И. Суздальцев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2002. — № 11. — С. 10–23.
39. **Суздальцев, Е. И.** Статистический анализ технологического процесса изготовления изделий из стеклокерамики литийалюмосиликатного состава / Е. И. Суздальцев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 3. — С. 12–18.
40. **Будников, П. П.** Новые керамические материалы / П. П. Будников, Ю. Е. Пивинский. — М.: Знание, 1968. — 48 с.
41. **Пивинский, Ю. Е.** Реологические и технологические свойства пенокварцевых суспензий / Ю. Е. Пивинский, Р. Г. Макаренко // в сб. «Жаропрочные неорганические материалы». — М.: ОНТИ, НИТС, 1974. — С. 28–35.
42. **Пивинский, Ю. Е.** Пенокварцевая керамика ПКК — 0,8 / Ю. Е. Пивинский, Р. Г. Макаренко // в сб. «Новые неорганические материалы». — М.: ОНТИ, НИТС, 1976. — С. 142–144.
43. **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.
44. **А. с. 688482.** Способ производства кварцевых огнеупоров / Ю. Е. Пивинский, В. А. Бевз, А. С. Шаталин [и др.]; заявл. 25.04.78; опубл. 30.09.79, Бюл. № 36.
45. **А. с. 804607.** Способ изготовления кварцевой керамики / В. А. Бевз, Ю. Е. Пивинский; заявл. 04.04.79; опубл. 15.02.81. Бюл. № 6.
46. **Пивинский, Ю. Е.** Получение безобжиговых керамических материалов путем упрочнения химическим активированием контактных связей / Ю. Е. Пивинский, В. А. Бевз, Р. Я. Попильский // Огнеупоры. — 1981. — № 4. — С. 50–56.
- Pivinskii, Yu. E.** Production of unfired ceramic materials by strengthening with chemical activation of the contact bonds / Yu. E. Pivinskii, V. A. Bevez, R. Ya. Popil'skii // Refractories. — 1981. — Vol. 22, № 3. — P. 234–241.
47. **Пивинский, Ю. Е.** Разработка, внедрение в производство и служба кварцевых безобжиговых огнеупоров / Ю. Е. Пивинский, Т. И. Литовская, О. Н. Самарина, Ф. С. Каплан // Огнеупоры. — 1989. — № 9. — С. 40–44.
- Pivinskii, Yu. E.** Development, introduction and service of unfired quartz refractories / Yu. E. Pivinskii, T. I. Litovskaya, O. N. Samarina, F. S. Kaplan // Refractories. — 1989. — Vol. 30, № 9. — P. 572–578.
48. **Пивинский, Ю. Е.** Изучение центробежного литья керамики. Основные параметры и закономерности процесса / Ю. Е. Пивинский, Т. И. Литовская, О. Н. Самарина [и др.] // Огнеупоры. — 1991. — № 11. — С. 2–6.

- Pivinskii, Yu. E.* Centrifugal casting of ceramics. Main parameters and regularities of the process / *Yu. E. Pivinskii, T. I. Litovskaya, O. N. Samarina* [et al.] // *Refractories*. — 1991. — Vol. 32, № 11. — P. 551–558.
49. *Пивинский, Ю. Е.* Изучение центробежного литья керамики. Свойства отливок / *Ю. Е. Пивинский, Т. И. Литовская, О. Н. Самарина* [и др.] // *Огнеупоры*. — 1992. — № 3. — С. 6–9.
- Pivinskii, Yu. E.* Centrifugal casting of ceramics and properties of the castings / *Yu. E. Pivinskii, T. I. Litovskaya, O. N. Samarina* [et al.] // *Refractories*. — 1992. — Vol. 33, № 3. — P. 138–143.
50. *Сонин, Л.* Динур: рубежи настоящего. К 80-летию Первоуральского динасового завода / *Л. Сонин*. — Екатеринбург : Паркус, 2012. — 222 с.
51. *Гришпун, Е. М.* О технологии производства и службе кварцевых сталеразливочных огнеупоров. Часть 1. Технологические особенности. Часть 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.
52. *Пивинский, Ю. Е.* Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 1. Сопоставительная оценка и отличительные особенности технологии кварцевой керамики и огнеупоров / *Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин* // *Новые огнеупоры*. — 2014. — № 7. — С. 33–40.
- Pivinskii, Yu. E.* Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 1. Comparative evaluation and distinguishing features of quartz ceramic and refractory technology / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2014. — Vol. 58, № 4. — P. 311–317.
53. *Пивинский, Ю. Е.* Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 2. Кварцевые сталеразливочные огнеупоры / *Ю. Е. Пивинский* // *Новые огнеупоры*. — 2015. — № 1. — С. 17–23.
- Pivinskii Yu. E.* Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 2. Quartz steel — pouring refractories / *Yu. E. Pivinskii* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2015. — Vol. 56, № 1. — P. 20–25.
54. *Пивинский, Ю. Е.* Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 3. Изучение и совершенствование процесса центробежного формования / *Ю. Е. Пивинский* // *Новые огнеупоры*. — 2015. — № 3. — С. 79–90.
- Pivinskii, Yu. E.* Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 3. Study and improvement of centrifugal casting / *Yu. E. Pivinskii* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2015. — Vol. 56, № 2. — P. 126–135.
55. *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.
56. *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* [et al.] // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 1997. — Vol. 38, № 11. — P. 467–470.
57. *Пивинский, Ю. Е.* О рекордной стойкости в службе кварцевых защитных труб для разливы 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.
58. *Пивинский Ю. Е.* Разработка технологий, производство и служба формованных и неформованных огнеупоров на основе ВКВС / *Ю. Е. Пивинский, Е. М. Гришпун, А. М. Гороховский* // *Новые огнеупоры*. — 2015. — № 5. — С. 29–39.
- Pivinskii, Yu. E.* Engineering, manufacturing and servicing of shaped and highly concentrated ceramic binding suspensions / *Yu. E. Pivinskii, E. M. Grichpun, A. M. Gorokhovskii* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 245–253.
59. *Пивинский, Ю. Е.* ВКВС и керамобетоны в XXI веке — проблемы и перспективы применения технологий в области силикатного материаловедения / *Ю. Е. Пивинский* // *Новые огнеупоры*. — 2011. — № 3. — Часть 1. — С. 120–130; № 4. — Часть 2. — 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. Part 1 / *Yu. E. Pivinskii* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2011. — Vol. 52, № 2. — P. 107–115.
60. *Пивинский, Ю. Е.* Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 8. Влияние щелочных добавок на спекание и кристобалитизацию керамики в режиме неизотермического нагрева / *Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов* // *Новые огнеупоры*. — 2016. — № 1. — С. 22–28.
- Pivinskii, Yu. E.* Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 8. Effect of alkali additions on ceramic sintering and cristobalitzation in a nonisothermal heating regime / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. Yu. Kolobov* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 27–32.
61. *Пивинский, Ю. Е.* Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 9. Влияние щелочных добавок на кристобалитизацию и тепловое расширение материалов после неизотермического нагрева / *Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов* // *Новые огнеупоры*. — 2016. — № 3. — С. 123–128.
- Pivinskii, Yu. E.* Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 9. Effect of alkali additions on material cristobalitzation and thermal expansion after nonisothermal heating / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. Yu. Kolobov* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2016 — Vol. 57, № 2. — P. 135–140.
62. *Пивинский, Ю. Е.* Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 10. О некоторых свойствах кристобалитсодержащих материалов / *Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов* // *Новые огнеупоры*. — 2016. — № 5. — С. 27–33.
- Pivinskii, Yu. E.* Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 10. Some properties of cristobalite-containing materials / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. Yu. Kolobov* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 252–257.
63. *Пивинский, Ю. Е.* Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 11. Опыты по реализации новой безобжиговой технологии кварцевых огнеупоров / *Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Д. Бураков* [и др.] // *Новые огнеупоры*. — 2016. — № 6. — С. 31–38.
- Pivinskii, Yu. E.* Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 11. Tests for implementing new unfired quartz refractory technology / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. D. Buravov* [et al.] // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2016. — Vol. 57, № 4. — P. 373–377. ■

Получено 28.11.16
© Ю. Е. Пивинский, 2017 г.