

Д. Т. Н. Ю. Е. Пивинский¹ (✉), Е. М. Гришпун², А. М. Гороховский²

¹ ООО НВФ «Керамбет-Огнеупор», Санкт-Петербург, Россия

² ОАО «Динур», г. Первоуральск Свердловской обл., Россия

УДК 666.974.2:666.76

БЕСЦЕМЕНТНЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ БЕТОНЫ. Часть 12-1. ВКВС и керамобетоны кремнеземистых составов*

Рассмотрены основные этапы развития в СССР и РФ технологии и производства кварцевых сталеразливочных огнеупоров. В 70–90-е годы прошлого века основным производителем этих огнеупоров являлся Подольский завод огнеупорных изделий (ПЗОИ), а в последние 25 лет — Первоуральский динасовый завод (ПДЗ, ныне ОАО «Динур»). На этом заводе разработана и внедрена технология получения предельно концентрированных ВКВС на основе плавленного кварца собственного производства как матричной системы керамобетонных саморастекающихся масс. С их применением реализован принципиально новый метод формования — центробежное литье в металлических формах. Получаемые при этом изделия с керамобетонной структурой характеризуются пониженной пористостью (до 10–13 %) и повышенной стойкостью в службе. Для некоторых типов разливаемой стали их стойкость не уступает аналогичным корундографитовым изделиям. За весь период производства выпущено около 90 тыс. т этих огнеупоров, что по современным ценам составляет около 14 млрд руб. товарной продукции. В настоящее время ОАО «Динур» является в РФ не только монопольным производителем кварцевых огнеупоров, но и на протяжении более 30 лет единственным в стране производителем крупногабаритных кварцевых оболочек роликов печей для термообработки специальных марок листовой стали. Разработкой технологий кварцевой керамики и огнеупоров было предопределено рождение нового типа перспективных керамических вяжущих — ВКВС как основы БЦОБ — керамобетонов. С использованием этих технологий была создана целая серия оксидных, силикатных керамических и огнеупорных материалов.

Ключевые слова: ВКВС, керамобетоны, плавленный кварц, кварцевое стекло, кварцевая керамика, сталеразливочные огнеупоры, центробежное литье, безобжиговые технологии, высокоглиноземистые керамобетоны, зернистый заполнитель.

В начале 70-х годов прошлого века в связи с расширением в СССР производства стали с использованием метода непрерывной разливки исключительно острой оказалась проблема производства отечественных погружаемых сталеразливочных стаканов с требуемой эксплуатационной стойкостью. Проведенные в эти годы испытания имевшихся тогда в СССР графитошамотных глухондных стаканов при разливке стали марки 17Г2СФ на Новолипецком металлурги-

ческом комбинате позволили разливать не более 25 т стали, или 0,3 плавки [1, с. 360].

В 1970 г. по предложению сотрудников ЦНИИЧМ имени И. П. Бардина были проведены научные разработки вставок-дозаторов для непрерывной разливки стали на основе известной к тому времени технологии высокоплотной кварцевой керамики [2]. Эта работа проводилась Ю. Е. Пивинским в зарождавшейся в те годы организации, известной в настоящее время как Государственный научный центр РФ АО «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» имени А. Г. Ромашина». Опытная партия этих изделий была изготовлена с использованием основных принципов технологии кварцевой керамики применительно к нуждам ракетно-космической техники [2–4]. Для формования методом шликерного литья использована высококонцентрированная суспензия на основе прозрачного кварцевого стекла плотностью 1,90 г/см³ [5]. Сопоставительные испытания вставок-дозаторов на основе кварцевой керамики и аналогичных графитоглиноземистых изделий Внуковского огнеупорного завода были про-

* Продолжение. Части 1–11 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 9 и 11 за 2019 г., № 1, 3, 7 и 9 за 2020 г., № 1, 5, 6, 8 и 9 за 2021 г.



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

ведены в промежуточном ковше МНЛЗ завода «Сибэлектросталь» (г. Красноярск). В результате этих оказавшихся положительными испытаний было сделано заключение, что «лучшие результаты получены на дозаторах из высокоплотной кварцевой керамики» [5].

В ходе дальнейших исследований было показано, что аналогичной стойкостью в службе могут обладать также погружаемые стаканы для разлива стали. В 1972 г. по заданию Минчермета СССР организация производства кварцевых сталеразливочных погружаемых стаканов для Новолипецкого металлургического комбината (НЛМК) была поручена Подольскому заводу огнеупорных изделий (ПЗОИ). При производстве кварцевых сталеразливочных стаканов на ПЗОИ были реализованы основные технологические принципы получения кварцевой керамики [2–4]: одностадийный мокрый помол в керамических мельницах с дополнительной стабилизацией суспензии, шликерным литьем и обжигом [6, 7]. Однако в отличие от технологии кварцевой керамики при производстве кварцевых огнеупоров мокрый помол суспензий проводили при существенно меньшей концентрации (плотность до $1,75 \text{ г/см}^3$), что ухудшало качество изделий [1, 4]. Глухонные погружаемые стаканы на ПЗОИ получали наливным шликерным литьем в гипсовых формах.

Кардинальное совершенствование технологии кварцевых сталеразливочных огнеупоров достигнуто благодаря многолетнему сотрудничеству сначала сотрудников ВАО, а затем фирмы «Керамбет-Огнеупор» с Первоуральским динасовым заводом [1, 4, 8–14] (фото 1). При этом впервые в широких масштабах реализованы технологии ВКВС плавленого кварца, центробежное формование изделий в металлических формах и переход производства на керамобетонную технологию. Все это позволило резко увеличить стойкость изделий в службе и повысить рентабельность производства [15–23]. При этом завод производит по центробежной технологии не только сталеразливочные стаканы и защитные трубы для разлива стали, но и крупногабаритные оболочки роликов печей для термообработки специальных марок стали.

ОТ ТЕХНИЧЕСКОЙ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ К ОГНЕУПОРАМ И КЕРАМОБЕТОНАМ. КОНЦЕПЦИЯ ПРОДВИЖЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЙ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВКВС

Основополагающими в процессе разработки ВКВС и разнообразных материалов на их основе явились исследования по керамическим материалам на основе кварцевого стекла, начатые в 1965 г. [8, 11, 12]. В те годы перед специалистами в области технической керамики и огнеупоров была поставлена сверхсложная задача — созда-

ние керамических обтекателей для ракет разных классов [3, 4, 8, 11, 12]. В отличие от прежних стеклопластиковых обтекателей, эксплуатация которых допускала скорость ракеты до 2 Махов, потребовались обтекатели для скоростей, достигающих 7–8 Махов. При старте такой ракеты вследствие аэродинамического сопротивления обтекатель за несколько секунд нагревается более чем до 1500°C . Кроме требований высокой теплозащитной способности и термостойкости к обтекателям предъявляются также высокие требования по механической прочности, радиопрозрачности при соблюдении высокой точности их геометрических размеров [8, 11]. Выполнение этих требований усложнялось габаритами изделий (высотой 1–2 м).

Анализ требований к керамическим обтекателям для ракет показывал, что из всех известных неорганических материалов в наибольшей степени им удовлетворяет кварцевое стекло. Однако получение обтекателей по традиционной технологии формования изделий из кварцевого стекла ввиду его исключительно высокой вязкости даже при $1800\text{--}2000^\circ\text{C}$ оказалось невозможным. Поэтому с точки зрения устранения технологических трудностей возникла идея применения для этой цели керамической технологии. Предполагали, что при этом будут сохраняться ценные свойства кварцевого стекла.

Для формования изделий было принято шликерное литье из водных суспензий в гипсовых формах с последующей сушкой и спеканием. Для указанных керамических материалов был предложен термин «кварцевая керамика» [24], который позже стал общепринятым [3, 4, 8]. В отличие от известных технологий получения аналогичных материалов, приведенных в обзоре [24], были разработаны новые процессы, позволяющие резко улучшить свойства кварцевой керамики. В этой технологии впервые были реализованы те положения, на основе которых позже были сформулированы основополагающие в технологии ВКВС принципы высокой концентрации



Фото 1. А. М. Гороховский, Ю. Е. Пивинский, Е. М. Гришпун (слева направо) на Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (2007 г., Москва)

(при мокром помоле), повышенной температуры, предельного разжижения и дополнительной стабилизации [2–4, 8].

Уже в публикациях 1968 г. были приведены показавшиеся невероятными по тем временам результаты о получении отливок, которые после сушки имели «пористость 8,5–13 %, предел прочности при изгибе 30–75 кг/см² (3–7,5 МПа), при сжатии 500–900 кг/см² (50–90 МПа), воздушную усадку 0,05–0,2 %. Повышенная прочность объясняется не только плотностью отливок, но и присутствием кремниевой кислоты, нарабатываемой непосредственно в процессе мокрого измельчения и обладающей отличными связующими свойствами» [2, 25]. Если в предшествующих работах [24] по аналогичным материалам для повышения прочности отливок при литье вводили связки (типа этилсиликата или кремнезоля), то в разработанной технологии [2, 25] более эффективная связка получалась непосредственно при мокром помоле суспензий и последующей их реологической стабилизации (метод механического перемешивания). Из этого следует, что несмотря на то, что в этих работах задача создания керамических вяжущих (в современном понимании) не ставилась, вполне обоснованно можно считать, что *вяжущие свойства керамических суспензий как искусственных керамических вяжущих впервые были реализованы в технологии кварцевой керамики.*

Необычной особенностью технологии кварцевой керамики оказалась высокая степень уплотнения материала уже на стадии получения суспензий и формования [2–4]. Столь низких значений пористости полуфабриката к тому периоду не было получено ни на одном материале, в том числе при применении прессования при сверхвысоком давлении. Если обычно основное уплотнение керамики достигается при спекании, то в новой технологии основную стадию уплотнения материала в значительной мере удалось как бы перенести на процессы получения суспензии и формования. Благодаря этому впервые получена высокоплотная и высокопрочная керамика при относительно низкой

усадке и температуре спекания и удалось избежать неблагоприятного эффекта кристобалитизации [3, 4, 8, 13, 14, 26].

Таким образом, технология кварцевой керамики оказалась идеальной для производства ракетных обтекателей. Как отмечено даже 30 лет спустя [27], *«в природе нет материала с более высокой, чем у керамики из SiO₂, термостойкостью и температурной стабильностью диэлектрических характеристик, а искусственно синтезировать такой материал даже в отдаленной перспективе не представляется возможным».* Применительно к производству заготовок обтекателей технология кварцевой керамики впервые реализована в 70-е годы прошлого века и продолжает применяться в настоящее время [28] (рис. 1).

Уже в конце 60-х годов прошлого века были проведены исследования, предопределившие использование ВКВС в качестве вяжущих систем бесцементных бетонов (керамобетонов). Так, на основе ВКВС кварцевого стекла с использованием зернистого заполнителя из плавленного кварца были получены литейные системы (бетонные смеси) влажностью 7–8 %, позволившие изготовить обычным литьем в пористых формах прочный полуфабрикат пористостью 6,5–9,0 % с пределом прочности при сжатии после сушки 20–30 МПа [26]. Кроме того, впервые был предложен и изучен принцип шликерной (суспензионной) пропитки зернистого каркаса заполнителя, а также получен материал повышенной плотности [26]. Принцип шликерной пропитки был развит в дальнейшем [29–31] при получении керамобетонов с жесткофиксированным каркасом (ЖФК) заполнителя. Аналогичный зарубежный процесс формования низкоцементных огнеупорных бетонов, получивший название Infil-Cast [13], появился только десятилетия спустя после публикаций [26, 31] и запатентован в США в 2000 г. Этот метод за рубежом считается «революционно новым». С учетом высокой прочности материала, полученного рассмотренными способами, весьма обоснованно можно считать, что в работе [26] были впервые использованы вяжущие свойства

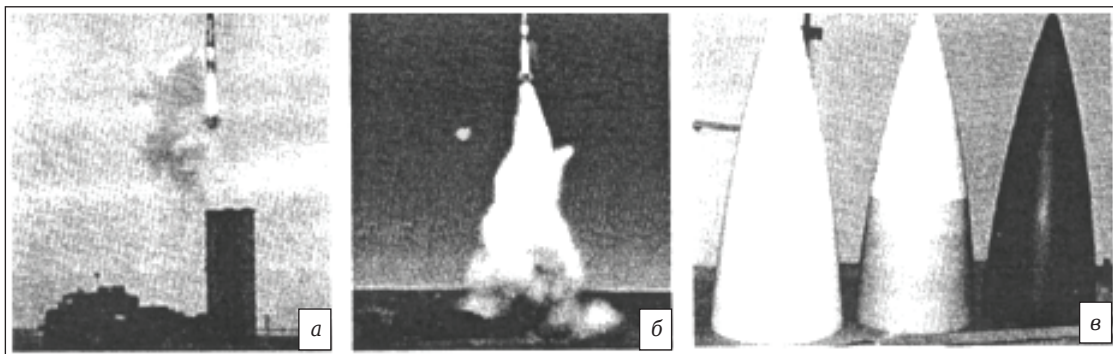


Рис. 1. Пуск зенитных управляемых ракет типа С-300 (а, б), снабженных головными антенными обтекателями, изготовленными из кварцевой керамики (в)

ВКВС для связывания («цементации») заполнителя и эти материалы целесообразно признать первыми бесцементными бетонами (1969 г.).

История развития технологий материалов на основе ВКВС за более чем полувековой период свидетельствует о том, что каждый из этапов ее продвижения сопровождался упреждающим созданием реальных изобретений и реализацией соответствующих технико-экономических инноваций. Так, чтобы раздвинуть рамки технологии от технической кварцевой керамики (очень дорогие материалы и изделия для ракетно-космической техники) до огнеупоров аналогичного химического состава с такой же высокой термостойкостью, нужно было решить проблему — увеличить объемы производства в сотни раз, а себестоимость материалов снизить в десятки раз [32]. Каким же образом была решена эта задача, позволившая создать огнеупоры, присутствующие на сверхконкурентном рынке уже 50 лет?

Исходя из принципа «разумной достаточности», в допустимых пределах были снижены требования к чистоте исходного сырья (содержание примесей). Вместо прозрачного кварцевого стекла на основе горного хрусталя применили плавленный кварц на основе кварцевого песка. Кроме того, был разработан и внедрен принципиально новый плазменный реактор для получения плавленного кварца, что в сумме уменьшило стоимость сырья в десятки раз. Были сконструированы, изготовлены и освоены шаровые мельницы с 20–30-кратным увеличением рабочего объема. При этом их футеровка из плавленного кварца была заменена на высокоглиноземистую, что повысило ее стойкость от 10–12 до 500–600 помолов. Мелющие тела из прозрачного кварцевого стекла были заменены на высокоглиноземистые, которые в 10 раз дешевле и ускоряют помол в 3 раза. Таким образом, и на стадии получения ВКВС было достигнуто более чем 10-кратное удешевление процесса. Был разработан принципиально новый метод формования — центробежный, позволивший сократить продолжительность процесса от 20 ч до 20 мин, а срок службы форм увеличить в тысячи раз. Затем была разработана керамобетонная технология огнеупоров, что позволило уменьшить расходы ВКВС почти в 2 раза. При этом была не только значительно снижена их себестоимость, но и повышена стойкость в службе [1, 8–14]. Кроме того, были значительно снижены энергозатраты, связанные с сушкой и обжигом. Если технология заготовок обтекателей связана с необходимостью их алмазной обработки, то требуемая точность геометрических размеров огнеупорных изделий достигается за счет их весьма низкой усадки (до 0,2–0,3 %) и высокоточной по размерам формы. На протяжении всех 50 лет технология совер-

шенствовалась и, как отмечено в статье [12], превосходит технологию производства заготовок ракетных обтекателей, которая по основным параметрам осталась «замороженной» на уровне конца 70-х годов прошлого века.

Столь существенные разработки и инновации были реализованы в процессе разработки формованных и неформованных керамобетонных, получаемых на основе ВКВС высокоглиноземистого состава с 10–12 % высокодисперсного кварцевого стекла [13, 14, 33–35]. Объем их производства многократно превышает производство кварцевых огнеупоров.

ЦЕНТРОБЕЖНОЛИТЫЕ КВАРЦЕВЫЕ ОГНЕУПОРЫ С КЕРАМОБЕТОННОЙ СТРУКТУРОЙ

Начиная с 1972 г. на протяжении многих лет ПЗОИ был монопольным или основным производителем кварцевых огнеупорных изделий (сталеразливочных стаканов и защитных труб). Возможно, по этой причине в связи с отсутствием конкуренции на рынке огнеупоров специалистами ПЗОИ длительное время игнорировались наши рекомендации по совершенствованию и модернизации технологии. В конечном итоге, не выдержав конкуренции со стороны ПДЗ (уже в конце 90-х годов), как отмечено во фрагменте «Проигнорированные рекомендации, или как умирают производства» книги [8, с. 58–62], «после 30-летнего периода работы было прекращено когда-то процветающее и самое стабильное производство. Вряд ли найдется более грустный и поучительный пример для периода становления рыночного этапа отечественной экономики».

По сравнению с горьким опытом совершенствования технологии на ПЗОИ диаметрально противоположным образом развивалось аналогичное производство кварцевых огнеупоров на ПДЗ; к организации производства приступили на 15 лет позже, чем на ПЗОИ. Опытные работы по получению кварцевых огнеупоров на ПДЗ были начаты в середине 80-х годов прошлого века в связи с заданием Минчермета СССР по производству оболочек роликов печей типа Тандем, применяемых на НЛМК и ЧерМК для термообработки (отжига) специальных марок листовой стали. На таких печах, поставляемых французской фирмой, ранее эксплуатировались импортные огнеупоры марки Масрок (Masrock). Оболочки роликов характеризовались значительно большими, чем сталеразливочные трубы и стаканы, габаритными размерами (длина до 1800, диаметр до 230 мм при массе до 80 кг) и высокой точностью размеров. В связи с этим резко усложнялась технология их производства. Попытки изготовления подобных изделий на ПЗОИ еще в начале 80-х годов ввиду их сложности оказались безуспешными.



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



Фото 2. Теплозащитные трубы, полученные на основе ВКВС плавленного кварца центробежным методом



Фото 3. Коллектив сотрудников ПДЗ, который впервые еще в конце 1987 г. освоил безобжиговую (автоклавную) технологию производства кварцевых огнеупоров. Нижний ряд: слева — А. Н. Соловьев (первый начальник участка), справа — В. Г. Медведев (начальник отделения с 1990 г.), средний ряд: первый справа — М. З. Нагинский, второй — Ю. Е. Пивинский

Таким образом, уже на начальном этапе на ПДЗ пришлось проводить опытные работы, разрабатывать технологию и осваивать производство таких сложных изделий. В самом начале этих работ на ПДЗ применили принципиально новый для керамики и огнеупоров способ формования — центробежный в металлических формах [15, 16]. Использование для этой цели относительно низкоконцентрированных суспензий плотностью 1,72–1,76 г/см³ (как на ПЗОИ) не позволило получить заготовки пористостью 25–27 %. Их обжиг даже при относительно низких температурах приводил к 100 %-ному браку. Вследствие этого за весь 1986 год интенсивной работы на ПДЗ не было получено ни одного качественного изделия.

В конце 1986 г. к решению этой проблемы совместно с коллективом инженерно-технических работников ПДЗ приступили и сотрудники лаборатории огнеупоров и масс на основе керамических суспензий ВАО. В результате плодотворного сотрудничества впервые были разработаны промышленный вариант технологии мокрого помола высококонцентрированных суспензий SiO₂ (1,90 г/см³), а также метод центробежного литья оболочек роликов с переменной частотой вращения формы [9, 10, 15, 16]. Для реализации этого способа формования в лаборатории ВАО был разработан и поставлен на завод опытный образец уникального формовочного агрегата (по его принципу и подобию были изготовлены на заводе все действующие и 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 достигать требуемой прочности изделий с помощью гидротермальной обработки или термообработки в печах при пониженных температурах [17, 20, 36, 37]. И уже в начале 1987 г. в СССР проблема производства оболочек роликов была решена, а их стойкость превышала стойкость импортных изделий [14] (рис. 2). Постепенно начали осваивать производство и более массовой продукции: погружаемых стаканов и защитных труб по центробежной технологии (фото 2). По сравнению с процессом литья в гипсовые формы на ПЗОИ в условиях крупномасштабного производства этот метод оказался исключительно эффективным: продолжительность формования сократилась в 50–70 раз, а срок службы форм в сотни и тысячи раз.

Уже 4 марта 1988 г. [8, с. 65, 66] на Оскольском электрометаллургическом комбинате были проведены промышленные испытания опытных партий центробежно-формованных кварцевых труб для защиты струи металла и стаканов для разлива металла, произведенных на ПДЗ по безобжиговой (гидротермальной) технологии (фото 3). Эксплуатационные характеристики этих изделий были значительно-

но выше, чем у аналогичных изделий, производимых на ПЗОИ по обжиговой технологии. При этом стаканы ПЗОИ обеспечивали разливку 2–3 плавков при износе 5–8 мм за плавку, а стаканы ПДЗ 4 плавков при износе 1,5–2,5 мм за плавку.

Параллельно с освоением технологии на ПДЗ аналогичное производство кварцевых сталеразливочных огнеупоров по разработкам и рекомендациям ВИО было освоено в начале 90-х годов прошлого века на Красногоровском огнеупорном заводе (Украина). Это производство (хотя и в незначительных объемах) успешно функционировало вплоть до 2014 г. и прекращено в связи с военными действиями в Донецкой области.

Между тем следует отметить, что в первые годы освоения технологии кварцевых огнеупоров на ПДЗ эта продукция не считалась особенно перспективной. Это объяснялось тем, что 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 в прогнозах был отдан корундографитовым огнеупорам. Доля же кварцевых огнеупоров в общем объеме их потребления в этом классе к концу 90-х годов, согласно прогнозу, должна была уменьшиться до 10–20 %. Однако, несмотря на неутешительные в отношении кварцевых огнеупоров прогнозы, нами в декабре 1988 г. был составлен свой весьма амбициозный прогноз и план развития этого вида продукции. Он был диаметрально противоположен общепринятому. Согласно договору между ВИО и ПДЗ по нашему прогнозу производства на 1995 год, на ПДЗ планировалось строительство специализированного цеха производительностью 5000 т в год кварцевых огнеупоров [8, с. 67]. В конце 80-х годов, разрабатывая прогноз, никто не мог предположить ни развала СССР, ни двукратного падения производства стали в России, ни многократного уменьшения производства динаса на ПДЗ. Может показаться удивительным, но несмотря на все эти непредвиденные факторы, в долгосрочной перспективе наш прогноз оказался реальным. Максимальный объем намеченного производства (5000 т в 1995 г.) реально превзойден в 2006 г.

Динамика производства кварцевых огнеупоров на ПДЗ за 20-летний период с 1987 по 2006 г. показана на рис. 3. В стартовом 1987 г. было изготовлено только 45 оболочек роликов (4,5 т), 246 погружаемых стаканов (2,5 т), 143 защитные трубы (3,3 т), т. е. годовой выпуск изделий составил 10,3 т. Незначительным был объем и в последующие годы: в 1990 г. он был увеличен до 529 т, в 1991 г. до 722 т.

Резкий рост производства кварцевых огнеупоров отмечается во второй половине 90-х годов

прошлого века, и это для ПДЗ в тот период оказалось жизненно важным. Как отмечено в статье [9], в силу ряда не зависящих от завода причин в те годы он обвально (в 5–6 раз) терял объем производства своей основной продукции — динаса. Поэтому необходимость увеличения выпуска кварцевых огнеупоров была обусловлена не только необходимостью производства высококорентабельной продукции (именно кварцевые огнеупоры в середине 90-х годов были основными «кормильцами» завода), но и возрастающей потребностью металлургов в этой продукции.

Как следует из рис. 3, с 1990 по 1995 г. объем производства кварцевых огнеупоров увеличился в 5,5 раза, и ПДЗ стал сначала основным, а в начале XXI века монопольным производителем этого класса огнеупоров в России. Если вплоть до 1998 г. основной (по тоннажу) продукцией являлись погружаемые стаканы, то постепенно существенно возросла доля производства защитных труб. За весь 35-летний период (с 1987 по 2021 г.) общее число изготовленных на ПДЗ стаканов и труб составило около 4,2 млн. Кроме того, за эти годы произведено около 12 тыс. оболочек роликов и около 1 млн мелкоштучных изделий для черной и цветной металлургии, химической, машиностроительной и ряда других отраслей промышленности. На основе кварцевых керамобетонных серийно изготавливались крупногабаритные блоки для стекловаренных, коксовых и других печей [1, с. 311]. Суммарный объем производства кварцевых огнеупоров при этом составил около 90 тыс. т, что, по средним ценам этих огнеупоров в настоящее время, составляет около 14 млрд руб. товарной продукции. Максимальный объем производства кварцевых сталеразливочных огнеупоров — 5400 т достигнут в 2006 г. Следует отметить, что в 2006 г. через кварцевые огнеупоры, производимые на ПДЗ, разлито не менее 75 % стали, произведенной в РФ на МНЛЗ. Достигнутый в 2006 г. уровень производства более чем в

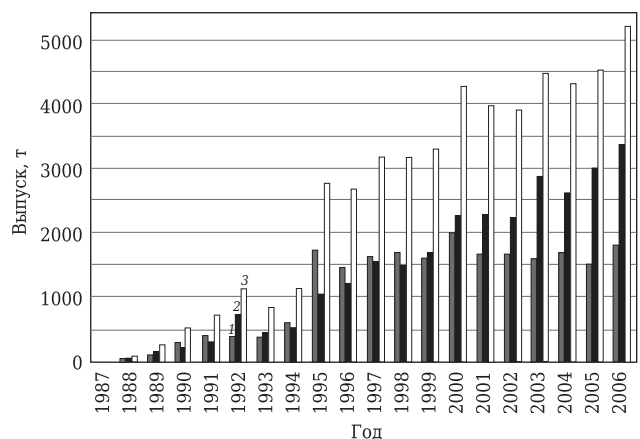


Рис. 3. Динамика производства кварцевых огнеупоров на Первоуральском динасовом заводе: 1 (■) — погружаемые стаканы; 2 (■) — защитные трубы; 3 (□) — общий объем производства

10 раз превышает аналогичный объем на ПДЗ в 1990 г. (год максимального производства в СССР стали и огнеупоров).

В области сталеразливочных кварцевых огнеупоров принципиально важным достижением 90-х годов явилась разработка технологии центробежного формования огнеупоров с керамобетонной структурой. С применением этой технологии удалось получить относительно равномерную по толщине изделия структуру при содержании крупной фракции (0,05–2,0 мм) до 50–60 %. Такой среднезернистый бетон характеризуется пористостью 10–12 % и вместе



Рис. 4. Разрез донной части кварцевого сталеразливочного стакана с коническим рассекателем: 1 — основная (цилиндрическая) часть стакана; 2 — днище стакана, отформованное из крупнозернистого керамобетона; 3 — конический рассекатель

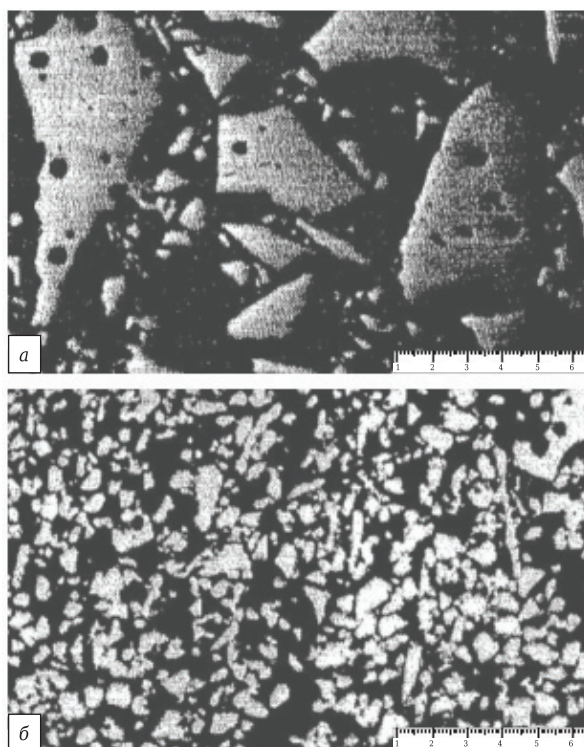


Рис. 5. Макроструктура материала центробежного формования: а — средняя зона по толщине теплозащитной трубы; б — внутренняя поверхность изделия

с тем тонкокапиллярной структурой. Реализация этой технологии сопровождалась одновременным снижением затрат производства за счет эффекта введения при мокром помоле 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. Плотность или объемная концентрация исходных ВКВС является основным фактором, определяющим качество и стойкость огнеупоров. Так, в 2005–2006 гг. в серии опытных промышленных помолов достигнут рекордный уровень плотности ВКВС (1,98–2,0 г/см³, влажность < 9 %) [4, 38]. 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.).

Следует отметить, что в производстве глухонных кварцевых стаканов применяется двухстадийная (позтапная) технология. Центробежное формование цилиндрической части сталеразливочных стаканов производится с применением формовочных систем, содержащих зернистый заполнитель с $D_{\max} = 1,0 \div 1,5$ мм. Механизм формообразования этих изделий — центробежное уплотнение. В случае производства глухонных стаканов вариация технологии керамобетона состоит в том, что формование донной части предварительно высушенных стаканов осуществляется из керамобетонной смеси с существенно более крупным составом заполнителя. Это позволяет сформировать безусадочную структуру донной части изделия, так как в структуре получаемого при этом кварцевого керамобетона объемная доля зернистого заполнителя (1–10 мм) из кварцевого стекла достигает 60–70 %. Это определяет безусадочность материала донной части стакана даже при длительном процессе разливки стали (рис. 4). Структурообразование керамобетонной смеси влажностью 5–6 % при формовании донной части достигается за счет частичного ее обезвоживания по механизму всасывания части воды из смеси в предварительно подсушенные стенки стакана (механизм, аналогичный процессу шликерного литья).

В отличие от кварцевых керамобетонов, формируемых методами вибролитья и вибропрессования и характеризующихся обычно содержанием макропор (захваченного воздуха), структура центробежно-формованных керамобетонов лишена этих дефектов. Благодаря этому достигаются пониженные показатели пористости, повышенные — прочности и коррозионной стойкости. На рис. 5 показана макроструктура материала керамобетонной теплозащитной трубы центро-

бежного формования [1]. Подобные изделия в основном характеризуются равномерной зернистой структурой, и только их внутренняя часть (рабочий канал) отличается более тонкозернистой структурой. Из рис. 5, а очевидны полифракционный состав заполнителя и достаточно плотная упаковка частиц в матричной системе материала. Большинство частиц характеризуется анизотропной формой, а самые крупные из них содержат поры диаметром до 20–30 мкм, что характерно для непрозрачного кварцевого стекла [4, 14]. Внутренняя рабочая часть изделия (см. рис. 5, б) характеризуется относительно равномерной структурой и отсутствием крупных частиц заполнителя ($D_{\max}$ в пределах 50–100 мкм).

В отличие от сталеразливочных огнеупоров применительно к центробежно-формованным крупногабаритным кварцевым оболочкам роликов, применяемых для транспортировки стальной ленты в печах термообработки динамной стали, предъявляются определенные требования по качеству (степени шероховатости) рабочей поверхности. В этой связи технология получения таких изделий предусматривает использование литейных систем со значительно меньшим содержанием зернистой фракции при $D_{\max}$ в пределах 0,2–0,3 мм. Преимущественный размер частиц в средней зоне изделий находится в интервале 20–100 мкм, что видно из рис. 5, б.

Наряду с концентрацией и реотехнологическими свойствами исходной формовочной системы столь же важное значение в технологии центробежного формования имеет его режим. Задача оптимизации режима состоит в получении предельно плотного полуфабриката с одновременным требованием минимальной степени его неравноплотности. И все это должно достигаться при относительно непродолжительном процессе формования. Обычно применяют трехступенчатый режим формования (рис. 6). Практически опробован с положительными результатами и режим, в котором скорость медленно поднимается до максимальной и после этого проводится выдержка, — одноступенчатый режим (см. рис. 6, б).

С учетом высокой степени дилатансии режим формования, как показано на рис. 6, осуществляется при ступенчатом или медленном повышении скорости (n или ω). На рис. 6 показаны два режима центробежного формования кварцевых теплозащитных труб, характеризующихся наружным диаметром $D_n = 150$ мм и толщиной стенки 25 мм, т. е. с $D_{вн} = 100$ мм. Как следует из рис. 6, а, на первоначальном этапе за 2 мин скорость повышается до 300 об/мин с последующей 3-мин выдержкой. На этом этапе окружная скорость ω не превышает 2,3 м/с. В последующем на протяжении 3 мин скорость поднимается до $n = 700$ об/мин с последующей 5-мин выдержкой. На заключительном этапе процесс осуществляется при $n = 1000$ об/мин.

Исходя из принципа реотехнологического соответствия, выбор минимальных значений n или ω на первом этапе формования обусловлен максимальной дилатансией исходной формовочной системы. Течение столь концентрированных систем возможно только при незначительных напряжениях или скоростях сдвига. На конечной стадии первого этапа уже достигается конечное уплотнение близлежащего к форме слоя массы (см. рис. 6, область 1) с соответствующим уменьшением концентрации, а соответственно, и дилатансии, остающейся в подвижном состоянии суспензии (см. рис. 6, области 2 и 3). С учетом этого второй этап осуществляется уже при существенно большей скорости. При этом существенно снижается концентрация суспензии, что позволяет вести заключительный этап формования при значительно большей скорости ($n = 1000$ об/мин). По отношению к наружному диаметру значение ω при этом увеличивается до 7,8 м/с. Однако с учетом того, что перед началом заключительной стадии формования толщина отливки уже приближается к заданной, реальная скорость, исходя из внутреннего диаметра изделия, составляет 5–6 м/с. В случае одноступенчатого режима (см. рис. 6, б) увеличение n составляет 55 об/мин. Выдержка в течение 3–5 мин осуществляется при $n = 950 \div 1000$ об/мин.

По сравнению с технической кварцевой керамикой термообработка кварцевых огнеупоров осуществляется при пониженных температурах (до 1150–1170 °С). Это исключает возможность крайне нежелательной стадии процесса кристобалитизации. При этом несмотря на незначительную усадку изделий (до 0,2–0,3 %), их $\sigma_{сж}$ достигает 40–50 МПа.

В отличие от вариантов безобжиговой технологии кварцевых огнеупоров, предусматривающих, как правило, гидротермальную (автоклавную) обработку предварительно высушенных изделий [3, 4, 8, 17, 31], в последние годы разработан и опробован новый способ получения безобжиговых кварцевых огнеупоров [39–41]. В

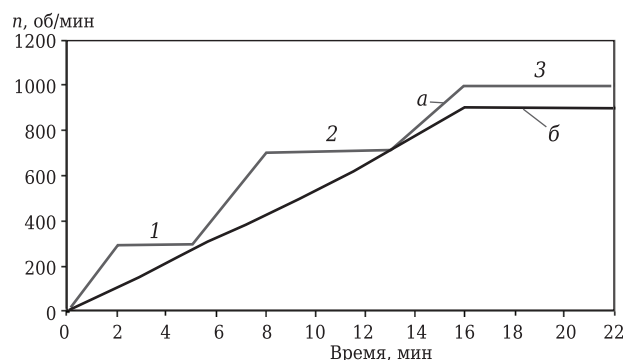


Рис. 6. Скоростные режимы центробежного формования сталеразливочных огнеупоров: а — трехступенчатый; б — одноступенчатый; остальные обозначения — в тексте

этом способе эффект упрочнения материала по УХАКС-механизму [8, 39–41] достигается введением в исходную формовочную систему оптимальной добавки порошка силикат-глыбы (дисперсный метасиликат натрия) и последующими формованием и сушкой. 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). Этот процесс сопровождается значительным ростом прочности (эффект «холодного спекания»). В результате промышленных испытаний кварцевых защитных труб для разлива стали, полученных по безобжиговой технологии, установлено, что по эксплуатационным характеристикам они не уступают аналогичным обожженным изделиям [39]. Следует отметить, что присутствие в составе безобжиговых изделий некоторого содержания Na_2O способствует ускорению их кристобалитизации при службе. Между тем известно, что кристобалит, обладая повышенной огнеупорностью, способствует повышению стойкости кварцевых огнеупоров [1, 4, 39–41].

Одними из важнейших факторов «живучести» разработанных в ОАО «Динур» кварцевых огнеупоров для разлива стали, вопреки отрицательным предсказаниям, являются их высокие технико-экономические показатели, оцениваемые обычно соотношением цена : качество. Производство кварцевых огнеупоров является высокорентабельным для производителя и весьма эффективным для потребителя [1, 8–14]. При этом большое значение имеет надежность кварцевых огнеупоров при службе — за последние 30 лет не известен ни один случай аварийности, связанный с их качеством. В то же время для разных типов корундографитовых огнеупоров как зарубежного, так и отечественного производства из-за их недостаточной термостойкости такие случаи далеко не единичны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализированы основные этапы развития в СССР и РФ работ по созданию технологий, промышленному производству и службе кварцевых огнеупоров за 50-летний период. Рассмотрена концепция продвижения технологии технической кварцевой керамики, разработанной в конце 60-х годов прошлого века (материалы для ракетно-космической техники), к широкомасштабному производству кварцевых сталеразливочных огнеупоров. В этом аспекте была успешно решена задача — как увеличить объемы производства в сотни раз, а себестоимость огнеупоров по сравнению с кварцевой керамикой снизить в десятки раз. Продолжительное время кварцевые

огнеупоры производились на Подольском заводе огнеупорных изделий методом шликерного литья с использованием низкоконцентрированных суспензий. Кардинальное совершенствование технологии достигнуто на Первоуральском динасовом заводе, на котором начиная с середины 80-х годов прошлого века внедрены технология ВКВС плавленного кварца и принципиально новый процесс центробежного формования изделий в металлических формах. С 90-х годов начинается перевод технологии на получение кварцевых сталеразливочных стаканов и теплозащитных труб с керамобетонной структурой, которые характеризуются пониженной пористостью и повышенной стойкостью в службе.

Охарактеризована динамика производства кварцевых огнеупоров на ПДЗ (ОАО «Динур»). Максимальный объем производства (5400 т в год) достигнут в 2006 г. При этом за весь период производства (с 1987 по 2021 г.) выпущено около 90 тыс. т кварцевых огнеупоров, что, по средним современным ценам, достигает около 14 млрд руб. товарной продукции.

В настоящее время ОАО «Динур» является в РФ не только монопольным производителем кварцевых огнеупоров, но и на протяжении более 30 лет единственным в стране производителем крупногабаритных кварцевых оболочек роликов печей для термообработки специальных марок листовой стали. Разработкой технологий кварцевой керамики и огнеупоров было предопределено рождение нового типа перспективных керамических вяжущих — ВКВС как основы БЦОБ — керамобетонов. С использованием этих технологий была создана целая серия оксидных, силикатных керамических и огнеупорных материалов.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. Т. II. Материалы, их свойства и области применения / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 464 с.
2. **Pivinskii, Yu. E.** High-density fused-silica ceramics / Yu. E. Pivinskii, F. T. Gorobets // *Refractories*. — 1968. — Vol. 9. № 7/8. — P. 509–516.
3. **Пивинский, Ю. Е.** Высокоплотная кварцевая керамика / Ю. Е. Пивинский, Ф. Т. Горобец // *Огнеупоры*. — 1968. — № 6. — С. 45–51.
4. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика / Ю. Е. Пивинский, А. Г. Ромашин. — М. : Металлургия, 1974. — 264 с.
5. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. Т. I. Теоретические основы и технологические процессы / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 672 с.
6. **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.

6. **Красотин, К. А.** Производство кварцевых стаканов / К. А. Красотин, Д. А. Миньков, Т. С. Макарова [и др.] // Огнеупоры. — 1973. — № 11. — С. 7–10.
7. **Гавриш, Д. И.** Производство стаканов из непрозрачного кварцевого стекла для МНЛЗ / Д. И. Гавриш, В. И. Громов, В. В. Коломейцев [и др.] // Огнеупоры. — 1978. — № 9. — С. 6–9.
8. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика, ВКВС и керамобетоны. История создания и развития технологий / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника-принт, 2018. — 360 с.
9. **Гришпун, Е. М.** Двадцатилетняя эпоха сотрудничества / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2007. — № 1. — С. 15–25.
10. **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.
11. **Pivinskii, Yu. E.** Half a century development of the domestic quartz ceramics industry. Part 2 / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 4. — P. 357–363.
- Пивинский, Ю. Е.** Полувековая эпоха развития отечественной кварцевой керамики. Часть 2 / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2017. — № 5. — С. 23–31.
12. **Pivinskii, Yu. E.** Half a century development of the domestic quartz ceramics industry. Part. 3 / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 58, № 5. — P. 507–513.
- Пивинский, Ю. Е.** Полувековая эпоха развития отечественной кварцевой керамики. Часть 3 / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2017. — № 7. — С. 12–19.
13. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 668 с.
14. **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.
15. **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.
- 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.
16. **Pivinskii, Yu. E.** Centrifugal casting of ceramics and properties of the castings / Yu. E. Pivinskii, T. I. Litovskaya, O. N. Samarina, F. S. Kaplan // Refractories. — 1992. — Vol. 33, № 3. — P. 138–143.
- Пивинский, Ю. Е.** Изучение центробежного литья керамики. Свойства отливок / Ю. Е. Пивинский, Т. И. Литовская, О. Н. Самарина, Ф. С. Каплан // Огнеупоры. — 1992. — № 3. — С. 6–9.
17. **Pivinskii, Yu. E.** Development, introduction and service of unfired quartz refractories / Yu. E. Pivinskii, T. I. Litovskaya, O. N. Samarina [et al.] // Refractories. — 1989. — Vol. 30, № 9. — P. 572–578.
- 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.
18. **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.] // Refract. Ind. Ceram. — 1997. — Vol. 38, № 11. — P. 467–470.
- 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.
19. **Pivinskii, Yu. E.** Record-breaking durability of quartz protecting tubes for steel teeming tested under service conditions / Yu. E. Pivinskii, A. M. Gorokhovskiy, A. V. Makarov // Refract. Ind. Ceram. — 2005. — Vol. 46, № 1. — P. 27, 28.
- Пивинский, Ю. Е.** О рекордной стойкости в службе кварцевых защитных труб для разлива стали / Ю. Е. Пивинский, А. М. Гороховский, А. В. Макаров // Новые огнеупоры. — 2004. — № 12. — С. 17, 18.
20. **Pivinskii Yu. E.** Engineering, manufacturing, and servicing of shaped and highly concentrated ceramic binding suspensions / Yu. E. Pivinskii, E. M. Grichpun, A. M. Gorokhovskii // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 245–253.
- 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.
21. **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 / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 58, № 4. — P. 311–317.
- Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 1. Сопоставительная оценка и отличительные особенности технологий кварцевой керамики и огнеупоров / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2014. — № 7. — С. 33–40.
22. **Pivinskii Yu. E.** Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 2. Quarts steel-pouring refractories / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 1. — P. 20–25.
- 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.
23. **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 // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 2. — P. 126–135.
- 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.
24. **Budnikov, P. P.** Quartz ceramics / P. P. Budnikov, Yu. E. Pivinskii // Russias Chemikal Reviews. — 1967. — Vol. 36, № 3. — P. 210–227.
- Будников, П. П.** Кварцевая керамика / П. П. Будников, Ю. Е. Пивинский // Успехи химии. — 1967. — Т. XXXVI, № 3. — С. 511–542.
25. **Pivinskii, Yu. E.** Same features of slip casting quartz glass ceramics / Yu. E. Pivinskii, F. T. Gorobets // Glass and Ceramics. — 1968. — Vol. 25, № 5. — P. 285–290.

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.

26. **Пивинский, Ю. Е.** О повышении плотности укладки частиц порошка при формировании керамического полуфабриката / Ю. Е. Пивинский // Стекло и керамика. — 1969. — № 9. — С. 25–29.

27. **Русин, М. Ю.** От технического задания на разработку к экспорту обтекателей / М. Ю. Русин // Наука производству. — 1999. — № 22. — С. 14–16.

28. **Ромашин, А. Г.** Научные и практические аспекты изготовления крупногабаритных, сложнопрофильных изделий из кварцевой керамики / А. Г. Ромашин, Е. И. Суздальцев, М. Ю. Русин // Новые огнеупоры. — 2004. — № 9. — С. 34–40.

29. **Pivinskii, Yu. E.** Fundamentals of the technology of ceramconcrete / Yu. E. Pivinskii // Refractories. — 1978. — Vol. 19, № 1/2. — P. 102–107.

Пивинский, Ю. Е. Основы технологии керамобетона / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1978. — № 3. — С. 45–51.

30. **Mityakin, P. L.** Properties of quartz-ceramic concrete / P. L. Mityakin, Yu. E. Pivinskii // Refractories. — 1980. — Vol. 21, № 9/10. — P. 501–505.

Митякин, П. Л. Свойства кварцевого керамобетона / П. Л. Митякин, Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1980. — № 9. — С. 55–59.

31. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. — М.: Металлургия, 1990. — 274 с.

32. **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 // Refract. Ind. Ceram. — 2011. — Vol. 52, № 2. — P. 107–116.

Пивинский, Ю. Е. ВКВС и керамобетоны в XXI веке — проблемы и перспективы применения в области силикатного материаловедения. Часть 1 / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2011. — № 3. — С. 120–130.

33. **Pivinskii, Yu. E.** Cement-free refractory concretes. Part 1. General information. HCBS and ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 60, № 5. — P. 430–438.

Пивинский, Ю. Е. Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 1. Общие сведения. ВКВС и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2019. — № 9. — С. 14–24.

34. **Pivinskii, Yu. E.** Cement-free refractory concretes. Part 2. High-alumina and corundum ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, E. M. Grishpun, A. M. Gorokhovskiy // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 60, № 6. — P. 566–573.

Пивинский, Ю. Е. Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 2. Высокоглиноземистые и корундовые керамобетоны / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Е. М. Гришпун, А. М. Гроховский // Новые огнеупоры. — 2019. — № 11. — С. 39–48.

35. **Pivinskii, Yu. E.** Cement-free refractory concretes. Part 3. Very fine forms of silica as effective refractory concrete components / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 61, № 7. — P. 31–39.

Пивинский, Ю. Е. Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 3. Высокодисперсные виды кремнезема как эффективные компоненты огнеупорных бетонов / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2020. — № 1. — С. 28–38.

36. **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 // Refract. Ind. Ceram. — 1999. — Vol. 40, № 3/4. — P. 170–173.

Гришпун, Е. М. О технологии производства и службе кварцевых сталеразливочных огнеупоров. Часть 1. Технологические особенности / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский, Е. В. Рожков // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 4. — С. 42–45.

37. **Grishpun, E. M.** Production process and service of quartz steel-casting refractories. Part 2. Some properties and special features of service / E. M. Grishpun, Yu. E. Pivinskii, E. V. Rozhkov // Refract. Ind. Ceram. — 1999. — Vol. 40, № 5/6. — P. 264–268.

Гришпун, Е. М. О технологии производства и службе кварцевых сталеразливочных огнеупоров. 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.

38. **Pivinskii, Yu. E.** Nanodispersed silica and same aspects nanotechnologies in the field of silicate science. Part 3 / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2008. — Vol. 49, № 1. — P. 38–49.

Пивинский, Ю. Е. Нанодисперсный кремнезем и некоторые аспекты нанотехнологий в области силикатного материаловедения. Часть 3 / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2008. — № 1. — С. 32–43.

39. **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.] // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 4. — P. 373–377.

Пивинский, Ю. Е. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавного 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. 48–53.

40. **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 // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 252–257.

Пивинский, Ю. Е. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавного кварца. Часть 10. О некоторых свойствах кристобалитсодержащих материалов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов // Новые огнеупоры. — 2016. — № 5. — С. 27–33.

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

Получено 29.08.21

© Ю. Е. Пивинский, Е. М. Гришпун, А. М. Гороховский, 2021 г.