

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 1

Основы современной технологии кварцевой керамики и огнеупоров заложены во второй половине 60-х годов прошлого века. В этой технологии реализованы одностадийные способы получения ВКВС кварцевого стекла (плавленого кварца), разжижения и стабилизации мокромолотых высококонцентрированных вязущих суспензий (ВКВС) путем гравитационного механического перемешивания и активированного спекания высокоплотного полуфабриката. Разработанные при этом основы технологии широко реализованы в производстве других керамических и огнеупорных материалов, получаемых по технологиям ВКВС, а также в производстве материалов для ракетной, авиационной и ряда других областей техники.

Ключевые слова: кварцевое стекло, плавленый кварц, кварцевая керамика, сухой и мокрый помол, ВКВС, шликерное литье, вязущие свойства, кристобалитизация.

ВВЕДЕНИЕ

Ровно 50 лет назад, в 1967 г., в мартовском выпуске академического журнала «Успехи химии» в соавторстве с моим учителем академиком Петром Петровичем Будниковым была опубликована статья «Кварцевая керамика» [1], которая в том же году была переведена и опубликована на английском языке в Великобритании. Как показали прошедшие десятилетия, эту статью, бесспорно, можно считать приоритетной для последующих этапов развития технологии современной кварцевой керамики.

Кроме основных сведений по полиморфизму SiO₂ и весьма обширных по кристобалитизации кварцевого стекла в этой статье впервые был приведен систематический анализ всех известных на тот период патентов и публикаций, касающихся получения материалов по керамической технологии с использованием в качестве исходного материала не только кварцевого стекла и плавленого кварца, но и чистого кварцевого песка, а также синтетического аморфного кремнезема. Несмотря на обзорный характер статьи, в ней приведены также некоторые данные собственных исследований авторов 1965–1966 гг., которые явились приоритетными в разрабатываемой в те годы в Обнинске технологии кварцевой керамики.

Для материалов на основе разных видов кремнезема, полученных по керамической технологии, применялись неодинаковые названия [1], авторами в этой статье был предложен еди-



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

УСПЕХИ ХИМИИ		
Г. XXXVI	1967 г.	Вып. 3
УДК 546.284		
КВАРЦЕВАЯ КЕРАМИКА		
П. П. Будников и Ю. Е. Пивинский		
ОГЛАВЛЕНИЕ		
I. Введение		511
II. Подготовка материала		512
III. Формование		514
IV. Однокомпонентная система и модификационные превращения SiO ₂		520
V. Процесс кристобалитизации и его кинетика		521
VI. Влияние примесей на кристаллизацию		524
VII. Влияние атмосферы на кристаллизацию		525
VIII. Спекание и обжиг		527
IX. Пропитка и герметизация поверхности		533
X. Свойства кварцевой керамики и области ее применения		535
I. ВВЕДЕНИЕ		
<p>В связи с развитием ряда областей новой техники представляет несомненный интерес недавно возникший новый класс материалов — кварцевая керамика, обладающая рядом ценных свойств.</p> <p>В современной технике часто оказываются необходимыми материалы, сохраняющие высокую точность размеров в условиях изменений температуры с одновременной хорошей термической устойчивостью и малой теплопроводностью.</p> <p>Кварцевое стекло, обладающее очень малым коэффициентом термического расширения, является своего рода стандартом для сравнительной оценки термостойкости материалов и успешно применяется в термостойких конструкциях¹⁻⁹. Однако чрезвычайно высокая вязкость расплавленного кварцевого стекла, превышающая при 2000° более чем в 100 раз вязкость обычной стекломассы¹⁰, и вместе с тем повышенная летучесть значительно затрудняют производство изделий из кварцевого стекла.</p> <p>Кроме того, размеры и конфигурация изделий, которые можно получить по обычной стекольной технологии из кварцевого стекла, весьма ограничены. Все это заставляет искать новые пути для получения изделий из плавленого кварца.</p> <p>В последние годы эта проблема успешно решается применением принципов керамической технологии, вследствие чего устраняются ограничения в отношении величины и конфигурации изделий.</p> <p>Необходимо отметить, что в настоящее время не существует установившейся терминологии для наименования керамических материалов на основе аморфного или кристаллического кремнезема, в связи с этим данный вопрос нуждается в уточнении. В американской литературе применяется термин slip cast fused silica (плавленый кварц, полученный шликерным литьем), в ГДР — Quarzglaskeramik (керамика из кварцевого стекла) и schlickergetriebenes Quarzglas (непрозрачное кварцевое стекло, полученное шликерным литьем). В СССР предложены термины «кварцевая стеклокерамика»³ и «кремнеземная стеклокерамика»¹¹ для материалов на основе кварцевого стекла (плавленого кварца) и «керсил» для керамики на основе синтетической аморфной двуокиси кремния¹².</p>		

ный термин «кварцевая керамика», который как в отечественной литературе, так и в производственной практике вскоре стал общепринятым.

Согласно этому определению [1, с. 512] термином «кварцевая керамика» следовало называть «все керамические материалы, полученные по керамической технологии на основе одного из материалов: кварцевого стекла, синтетической аморфной двуокиси кремния или кристаллического кремнезема». Если в настоящее время под кварцевой керамикой подразумеваются материалы на основе прозрачного или непрозрачного кварцевого стекла (плавленого кварца), полученные по керамической технологии [2–5], то еще в 60–70-х годах прошлого века множество работ проводили с использованием высокочистого синтетического аморфного кремнезема, полученного из летучего тетрахлорида кремния. Керамику на основе этого сырья называли керсиллом. Следует отметить, что и в настоящее время при получении кварцевых тиглей для выращивания монокристаллов полупроводников, где требуется высокая степень чистоты SiO_2 , в качестве исходного материала применяют синтетический аморфный кремнезем [6].

Что касается кристаллического кремнезема, например кварцевого песка, то в одном из первых патентов (1937 г.), полученных Скаупи и Вайсенбергом, изделия из кварцевого стекла предлагалось изготавливать методом остекловывания ($>1600\text{ }^\circ\text{C}$) заготовок из кристаллического кремнезема (кварцевый песок или горный хрусталь), полученных по керамической технологии. Работы в этом направлении (например, в ГДР) продолжались и в 1960-е годы.

Обнаружение и реализация новых технологических эффектов в основе получения высокоплотной керамики

Первые попытки получения материалов рассматриваемого класса относятся к 30–40-м годам прошлого века. Однако систематические и целенаправленные исследования в этой области относятся к концу 50-х или к первой половине 60-х годов [1, 3]. При этом возрастающий интерес к таким материалам (особенно в США) был связан с необходимостью создания в те годы принципиально новых типов термостойких обтекателей для высокоскоростных ракет нового поколения (взамен стеклопластиковых, допускавших только незначительный нагрев). Для создания керамики для ракетно-космической техники как в США, так и в СССР пошли по пути применения высокочистого прозрачного кварцевого стекла, которое по сравнению с аналогичным, но менее чистым по химическому составу непрозрачным (плавленным кварцем) характеризовалось повышенной устойчивостью к кристобалитизации [1, 2].

Следует отметить, что необходимость или даже предопределенность использования керамической технологии для получения крупногабаритных изделий из кварцевого стекла обуслов-

лена следующим обстоятельством. Кварцевое стекло, обладая уникальным комплексом ценнейших свойств, во многих случаях оказывается незаменимым материалом. По разнообразию областей применения и значению для науки и ключевых отраслей промышленности оно не имеет себе равных. Между тем способы получения изделий из кварцевого стекла принципиально отличаются от способов производства разнообразных технических стекол, что обусловлено исключительно высокой вязкостью расплава кремнезема: она даже при максимальных температурах плавки в миллионы раз выше, чем при температурах варки обычных стекол. Столь высокие значения вязкости исключают применение традиционных приемов стекольной промышленности (в частности, способов формования). В связи с этим особую трудность представляет формирование крупногабаритных и сложных по форме изделий из кварцевого стекла. Поэтому ведутся интенсивные поиски методов формования изделий из него. В последние десятилетия эта проблема успешно решается применением принципов керамической технологии. В отличие от многих известных областей применения кварцевого стекла в оптике применение его в технике высоких температур в большинстве случаев не предъявляет каких-либо требований к его оптическим свойствам. Кроме того, по сравнению с кварцевым стеклом такие материалы характеризуются повышенными термостойкостью и теплоизоляционными свойствами [2, 3, 5].

Согласно данным, известным из работ различных исследователей, проводившихся в те годы в СССР в области получения кварцевой керамики, считалось очевидным, что вследствие склонности кварцевого стекла к переходу в кристобалит при температурах, превышающих $1200\text{ }^\circ\text{C}$, невозможно получить плотную и прочную керамику. Совпадение интервалов температур спекания керамики и кристобалитизации кварцевого стекла, приводящее к потере ее термостойкости, не позволило получить материал пористостью менее 20 % при незначительной прочности. Таковым был главный вывод одной из кандидатских диссертаций, защищенной в МХТИ им. Д. И. Менделеева в 1967 г. [7].

Следует отметить, что в этих работах практиковался преимущественно двухстадийный метод получения суспензий для формования изделий методом шликерного литья. В частности, такие рекомендации по технологии были даны нам специалистами НИИТС, курировавшими в Обнинске эту проблему. Из этих рекомендаций следовало, что исходная крупка кварцевого стекла должна подвергаться продолжительному (несколько суток) сухому помолу до высокой степени дисперсности. Полученный порошок в последующем должен подвергаться кратковременному (во избежание якобы значительной

гидратации кварцевого стекла) мокрому помолу с последующим шликерным литьем полученной суспензии [4]. Такой метод измельчения кварцевого стекла в середине 1960-х годов применяли, например, во Всесоюзном институте огнеупоров [8]. Исходный плавленный кварц сухим способом измельчали до размера частиц менее 63 мкм, а затем подвергали мокрому помолу при влажности 25–26 % до содержания частиц менее 1 мкм 30–40 %. Судя по данным, приведенным для обожженных образцов (пористость 25–29 % при линейной усадке до 3,2 %), пористость отливок, полученных шликерным литьем, составляла при этом около 35 %.

Несмотря на преимущественно обзорный характер статьи [1], в ней уже на основе собственных экспериментальных данных авторами впервые сообщалось, что *«доказана принципиальная возможность получения из кварцевого стекла керамики, обладающей нулевой кажущейся пористостью, с прочностью и коэффициентом термического расширения, близкими к кварцевому стеклу»* [1, с. 531]. При этом в заключительной части статьи [1, с. 540] указывалось, что *«для получения высокоплотной кварцевой керамики необходимо предельно увеличить плотность заготовок с целью облегчения спекания»*. Между тем в статье с целью частичного сохранения «ноу-хау» отсутствовала информация о том, каким способом получены суспензии, позволившие уже на тот период (1966 г.) получить отливки исходной пористостью 12–15 %. Как показано в последующих публикациях (1966–1968 гг.), полученные значения пористости полуфабриката были достигнуты за счет кардинального изменения технологии исходных суспензий, применяемых для шликерного литья отливок [3, 4, 9, 12, 13].

В отличие от привычного в те годы двухстадийного способа подготовки (помола) суспензий уже в первой половине 1966 г. был предложен и успешно реализован одностадийный метод, состоящий в том, что мокрому помолу подвергался не сухомолотый порошок, а непосредственно бой (или крупка) кварцевого стекла. Применение этого метода сопровождалось неожиданным эффектом. При проведении первой серии опытов (ноябрь – декабрь 1965 г.) было установлено, что продолжительность мокрого измельчения для достижения заданной дисперсности частиц твердой фазы суспензий оказалась в 3–4 раза меньшей, чем при сухом помолу. Однако более важным оказался тот факт, что при сопоставимых значениях влажности вязкость полученных одностадийным методом суспензий оказалась существенно меньшей, чем у суспензий, полученных двухстадийным методом. Это позволило в последующих опытах постепенно снижать влажность (или выщипать объемную концентрацию) суспензий.

Метод мокрого измельчения применяли в производстве не только традиционной керамики

(например, мокрый помол отощающих компонентов при получении сантехники и плитки), но и технической керамики, а также кварцевой керамики [14]. Однако применительно к этому традиционному процессу нами был обнаружен неизвестный и важный для дальнейшего развития технологии многих видов керамики и огнеупоров фундаментальный технологический эффект. Состоял он в том, что реологические и технологические свойства суспензий, а также свойства как полученных из них отливок, так и материалов после спекания кардинально определяются концентрацией суспензии при мокром помолу последних [3, 4]. Оказалось, что чем выше концентрация или плотность суспензии при мокром помолу, тем выше ее температура, полидисперсность частиц твердой фазы и седиментационная устойчивость формовочной системы и тем ниже пористость образуемой при литье отливки и выше ее прочность как после сушки, так и после обжига. В свою очередь, было установлено, что повышенная плотность полуфабриката существенно активизирует спекание [15, 16].

Исключительную значимость выявленные нами эффекты приобретают при производстве крупногабаритных изделий с высокими требованиями к точности геометрических размеров. Обусловлена эта особенность тем, что требуемая (или заданная) прочность или пористость изделий при прочих равных условиях при обжиге высокоплотного полуфабриката достигается при существенно меньших значениях как усадки, так и температуры или продолжительности изотермической выдержки при спекании [3–5]. Между тем технологам известно, что основным фактором достижения точности геометрических размеров изделий является их низкая усадка при обжиге.

В начальный период исследования процесса мокрого помола кварцевого стекла был обнаружен еще один ранее неизвестный эффект: если полученную при этом высококонцентрированную суспензию непосредственно после помола подвергнуть гравитационному механическому перемешиванию при определенной окружной скорости, то ее достаточно высокая исходная вязкость многократно уменьшается, а плотность и прочность полученной из нее отливки существенно возрастают. При этом даже в случае высоковязких исходных (после мокрого помола) суспензий с применением даже непродолжительного (несколько часов) перемешивания достигалось резкое разжижение, сопровождающееся многократным уменьшением вязкости. В связи с высокой эффективностью процессов разжижения и стабилизации, осуществляемых в шаровых мельницах (разумеется, без мелющих тел), они стали в технологии кварцевой керамики и огнеупоров общепринятыми [3–5]. Весьма эффективен этот метод в технологии высококонцентрированных суспензий на основе других ма-

териалов, разработанных нами в 70–80-х годах за несколько последующих десятилетий [16–20].

По сравнению с процессом сухого помола отличительной особенностью высококонцентрированных суспензий кварцевого стекла, полученных мокрым помолом, сопровождаемым повышением температуры до 80–90 °С, является присутствие в них не только частиц коллоидной дисперсности, но и наночастиц (<0,1 мкм). При этом для их технологии характерен двухстадийный процесс образования наночастиц: при мокром помоле (частицы, полученные диспергированием) и в процессе последующей стабилизации (частицы, полученные поликонденсацией растворенной в процессе измельчения твердой фазы — кремниевой кислоты в случае ВКВС кварцевого стекла) [3–5, 7, 17, 18]. Присутствие в суспензиях как частиц коллоидного размера, так и наночастиц играет исключительную роль в проявлении вязущих свойств суспензий [16–20].

Осознание исключительной технологической важности описанных эффектов обусловило необходимость детального изучения этих процессов в 1966–1970 гг. [3, 4, 9–13]. В ходе исследований была проанализирована взаимосвязь множества параметров. Задача состояла в том, чтобы установить верхний предел концентрации суспензий, полученных одностадийным мокрым помолом с последующей стабилизацией, у которых еще сохраняются требуемые технологические характеристики. Если на первых стадиях этих работ плотность суспензии составляла 1,75–1,80 г/см³, то уже вскоре (1966 г.) она была повышена до 1,85–1,87, затем до 1,90 (1967 г.), а в последующем до 1,93–1,95 г/см³ [3, с. 50]. При этом пористость отливки была снижена от 20–22 % (при $\rho_c = 1,75 \div 1,80$ г/см³) до 9–11 % ($\rho_c = 1,90 \div 1,95$ г/см³). Таким образом, если суспензии, полученные двухстадийным методом, плотностью 1,70–1,72 г/см³ характеризовались влажностью около 26 %, то при практически сопоставимой вязкости влажность суспензий, полученных одностадийным мокрым помолом, удалось снизить почти в 2 раза. Моими коллегами из МХТИ им. Д. И. Менделеева в те же годы была опубликована статья [14], касающаяся изучения методов керамической технологии для получения изделий из кварцевого стекла. При применении шликерного литья лучшие результаты были достигнуты при мокром помоле кварцевого стекла. Отмечено [14, с. 89], что «этим способом были получены тигли, имевшие до обжига объемную массу 1,33 г/см³ и пористость 40 % и после обжига при 1250 °С — соответственно 1,40 г/см³ и 36,5 %». Таким образом несмотря на то, что в этих исследованиях применяли тот же метод мокрого помола, достигнутая в наших исследованиях [9–13] пористость отливки была выше в 3–4 раза, а обожженного при той же температуре материала в 6–8 раз!

Сопоставительные данные по свойствам как исходных отливок, так и обожженных образцов, полученных из суспензий одностадийного и двухстадийного помола, приведены в публикациях [9–12]. Из этих данных следует кардинальная разница в показателях как исходного полуфабриката, так и материала после обжига. В связи с этим в дальнейших исследованиях изучали только материалы, полученные из суспензий одностадийного мокрого помола. Уже в одной из первых экспериментальных работ, посвященных изучению нового метода [9], были приведены казавшиеся невероятными по тем временам результаты о получении на основе высококонцентрированных суспензий кварцевого стекла отливок, которые после сушки имели «пористость 8,5–13 %, предел прочности при изгибе 30–75 кг/см² (3–7,5 МПа), предел прочности при сжатии 500–900 кг/см² (50–90 МПа), воздушную усадку 0,05–0,2 %». Повышенная прочность объясняется не только высокой плотностью отливок, но и присутствием кремниевой кислоты, обладающей отличными связующими свойствами [9]. В заключении этой статьи указано: «Высокоплотные отливки спекаются практически полностью (без образования кристобалита) при усадке 2,5–4 %. Прочность при изгибе составила в среднем по 36 образцам 730 кг/см² (максимальное значение 960 кг/см², минимальное 500 кг/см²)».

В качестве дополнительного фактора, объясняющего высокие показатели свойств при получении высокоплотной кварцевой керамики, не содержащей кристобалита, весьма важным оказался еще один технологический эффект, обнаруженный нами 50 лет назад. В октябре 1967 г. в редакцию «Журнала прикладной химии» нами была направлена статья по исследованию спекания кварцевой керамики [11]. При изучении влияния скорости подъема температуры выше 800 °С был обнаружен фундаментальный для технологии кварцевой керамики и огнеупоров эффект, состоящий в том, «что при резком подъеме температуры удается в более короткие сроки провести процесс спекания и с меньшей опасностью появления кристобалита». Этот эффект в последующие годы реализован в производстве как кварцевой керамики, так и огнеупоров [4, с. 564, 594].

Таким образом, с учетом практического использования новых технологических эффектов — одностадийного мокрого помола суспензий при их высокой концентрации и повышенной температуре, разжижения суспензий с применением механического перемешивания, сопровождаемых синтезом оптимального содержания наночастиц, и активированного спекания материала, достигаемого как пониженной пористостью полуфабриката, так и повышенной скоростью нагрева заготовок, уже во второй половине 1960-х годов была создана принципиально новая технология кварцевой керамики [3, 4, 12, 13].

Исследования 1960-х годов в области кварцевой керамики в основе последующих технологий ВКВС многих материалов

Несмотря на то что уже в изложенных выше исследованиях [9, 12, 13] были получены суспензии кварцевого стекла с объемной концентрацией твердой фазы до 75 % (влажность 13 %) и достигнуты весьма низкие показатели пористости полуфабриката, позволившие снизить температуру обжига с одновременным повышением прочности, поиски дальнейшего повышения плотности суспензий были продолжены. Направление этих поисков, проведенных автором в 1968 г., состояло в следующем: при применении предложенного нами гравитационного перемешивания даже высоковязкие суспензии после мокрого помола резко разжижались. С учетом этого был изучен новый технологический прием, названный способом предельного насыщения [16, 19, 21], состоящий в насыщении или концентрировании стабилизированных суспензий введением в них порошков или зернистого заполнителя — кварцевого стекла с последующим перемешиванием (разжижением). Таким методом [21] были получены литейные системы на основе кварцевого стекла плотностью 2,00–2,05 г/см³ (объемная концентрация 83–87 %, влажность 6–8,5 %), позволившие уменьшить пористость отливок до 6,5–9,0 %. В этой же работе был предложен принцип шликерной (суспензионной) пропитки зернистого каркаса заполнителя, позволивший получать низкопористые образцы, обладающие после сушки высокой прочностью. В дальнейшем этот метод получил развитие в наших работах [5, 19, 22] при изготовлении керамобетонов с жесткофиксированным каркасом заполнителя. Аналогичный зарубежный процесс формирования низкоцементных огнеупорных бетонов Infil-Cast [20] появился только спустя 20 и 30 лет после публикаций [21, 22] и запатентован в США лишь в 2000 г. Этот метод за рубежом считается «революционно новым».

С учетом высокой прочности материала (предел прочности при сжатии после сушки до 30–40 МПа), полученного рассмотренными способами (литьем из зернистых масс или заливкой пористого каркаса), можно считать, что в работе [21] впервые были использованы вяжущие свойства суспензии для связывания (цементации) заполнителя. Полученные при этом материалы небезосновательно следует считать первыми бесцементными огнеупорными бетонами (1969 г.). Все эти работы, проложившие «первую тропу» в технологии бесцементных огнеупорных бетонов, были по достоинству оценены спустя несколько десятилетий.

Как отмечено автором в первой («исторической») главе книги [5, с. 30], «уже в конце 60-х годов у меня постепенно нарастало непреодолимое желание расширить область исследований и выйти за рамки официальной тематики. Я ин-



Выступление Ю. Е. Пивинского на первом научно-техническом Всесоюзном совещании молодых ученых по жаропрочным неорганическим материалам, июль 1967 г., Обнинск (тема — приоритет высокоплотной кварцевой керамики)

туитивно почувствовал, что новая технология кварцевой керамики — пролог к чему-то большому и общему. И поэтому вполне логично, что уже тогда сформулировал перед собой ряд фундаментальных вопросов, касавшихся теоретических и технологических аспектов керамики и огнеупоров, и постепенно пытался ответить на них. Первый и наиболее важный вопрос: являются ли те закономерности, на основе которых были достигнуты аномально высокие результаты в технологии кварцевой керамики, частными, т. е. присущими только материалам на основе высокочистого кварцевого стекла, или разработанные для данного случая технологические принципы являются общими и для других, более распространенных, дешевых и чаще применяемых материалов и — «можно ли раздвинуть горизонты?».

По аналогии с принципами получения высококонцентрированных суспензий кварцевого стекла с 1970-х годов были начаты исследования по выявлению вяжущих свойств других керамических суспензий. Вполне логично, что в первую очередь исследовали суспензии на основе различных видов кремнезема. Прежде всего были получены высококонцентрированные суспензии на основе непрозрачного кварцевого стекла (плавленого кварца) с 99,5 % SiO₂. Свойства таких суспензий практически не отличались от показателей суспензий на основе высокочистого кварцевого стекла. В дальнейшем подобные суспензии были получены на основе чистых квар-

цевых песков и боя динасовых изделий, а также многих материалов оксидного, силикатного и в особенности алюмосиликатного составов с различным содержанием SiO_2 и Al_2O_3 [16–20]. На основе этих материалов одностадийным мокрым помолом были получены высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии (ВКВС) с высокими вяжущими свойствами.

По аналогии с ВКВС кварцевого стекла отличительной особенностью полуфабрикатов на основе высококонцентрированных суспензий других материалов, полученных одностадийным мокрым помолом с последующей стабилизацией, оказались не только пониженная пористость, но и значительная прочность. Таким образом, нашими исследованиями по кварцевой керамике уже в 1960-е годы было предопределено рождение ВКВС как нового типа перспективных неорганических вяжущих и впоследствии бесцементных огнеупорных бетонов — керамобетонов на основе огнеупорных заполнителей и керамических вяжущих [21, 22].

Несмотря на то что в те годы задача создания керамических вяжущих (в современном понимании) не ставилась, можно считать, что вяжущие свойства керамических суспензий как искусственных керамических вяжущих впервые были реализованы в технологии кварцевой керамики. Таким образом, наши исследования, проведенные во второй половине 60-х годов прошлого столетия, спустя десятилетия позволили создать целую серию новых оксидных, силикатных и ряда более сложных по составу керамических и огнеупорных материалов. Исторические аспекты и хронологический анализ этих исследований, технологических разработок и вопросы промышленной их реализации в области как кварцевой керамики, так и других керамических и огнеупорных материалов, производимых по технологиям ВКВС, детально рассмотрены в публикациях [3, 17, 18, 23–26]. Все рассмотренные исследования и разработки проводились в из-

вестном в настоящее время Обнинском научно-производственном предприятии «Технология» им. А. Г. Ромашина. Основная задача состояла в разработке технологии и изготовлении заготовок антенных обтекателей ракет нового поколения. Основы технологии их производства были уже разработаны к концу 1960-х годов, что позволило уже тогда изготовить опытные партии заготовок обтекателей различных габаритных размеров (в том числе высотой до 2 при диаметре 0,8 м). При этом материал обтекателей соответствовал всем требуемым характеристикам.

Своеобразным аккордом — результатом как экспериментальных исследований, так и технологических разработок в области кварцевой керамики явился выход в свет монографии [3], подготовленной в соавторстве с А. Г. Ромашиным. В этой книге с учетом прежде всего результатов собственных исследований авторов впервые в мировой литературе представлен детальный анализ всех известных достижений и публикаций в области технологии, свойств и областей применения кварцевой керамики по известным тогда публикациям до конца 1972 г. В память о моем соавторе, с которым мы впервые еще в 1966 г. изучали свойства кварцевой керамики [27], поздравившим основателем и генеральным директором ОНПП «Технология» (1978–2005 гг.), процитирую ту часть его автобиографической повести [28], которая касается как нашего сотрудничества, так и самой книги: *«Особое внимание было уделено исследованию свойств кварцевой керамики, так как по ее свойствам данных почти не было ни в отечественной, ни в зарубежной литературе. В творческом содружестве с Ю. Е. Пивинским были изучены свойства кварцевой керамики не только в широком диапазоне температур, но и в зависимости от пористости и от многих технологических параметров технологии изготовления материала и изделий. Все эти данные вошли в книгу «Кварцевая керамика» (Москва, Металлургиздат, 1974 г.), написанную в соавторстве с Пивинским Ю. Е. Книга оказалась востребованной и очень быстро исчезла с прилавков книжных магазинов.*

Это была вообще единственная многие-многие годы монография по кварцевой керамике, и только в 2008 г. вышел двухтомник Пивинского Ю. Е. и Суздальцева Е. И. «Кварцевая керамика и огнеупоры» (Теплоэнергетик, Москва, 2008 г.).

Когда я был в Югославии с делегацией от Комитета по науке и технике (нынешнее Министерство образования и науки), посетившей ведущие НИИ Югославии, то в одном из институтов (точно не помню, в каком) у руководителя делегации Трефилова В. И. тихонько спросили,



На юбилее факультета химической технологии силикатов РХТУ им. Д. И. Менделеева (Москва, ноябрь 2008 г.). Слева направо: Ю. Е. Пивинский, ген. директор НИТС В. Ф. Солинов, ген. директор ОНПП «Технология» А. Г. Ромашин

* Трефилов Виктор Иванович (1930–2001 гг.) — академик АН СССР, директор Института проблем материаловедения АН УССР.

«этот Ромашин является автором книги «Кварцевая керамика?»» После подтверждения они принесли ее ксерокопию и попросили сделать дарственную надпись» [28, с. 71, 72].

Разработанная в конце 60-х и начале 70-х годов прошлого века технология кварцевой керамики в последующие годы нашла широкое применение не только в области производства технической керамики (прежде всего в ракетно-космической технике), но и в сфере изготовления огнеупорных материалов различного назначения. Этим аспектам будет посвящена часть 2 настоящей статьи. Таким образом, во второй половине 60-х годов прошлого века были заложены основы современной технологии кварцевой керамики. В ее основе лежит практическое использование обнаруженных и исследованных в те годы новых технологических эффектов: одностадийного мокрого помола суспензий кварцевого стекла при высокой концентрации твердой фазы и по-

вышенной температуре, разжижения и стабилизации суспензий с применением механического перемешивания и активированного спекания материала, определяющегося как повышенной плотностью отлитого полуфабриката, так и скоростью неизотермического нагрева. Основные технологические принципы технологии кварцевой керамики заложены в основу производства других керамических и огнеупорных материалов, получаемых по технологиям ВКВС. На основе впервые открытых вяжущих свойств ВКВС кварцевого стекла создан класс искусственных керамических вяжущих как основы бесцементных огнеупорных бетонов — керамобетонов. Технология кварцевой керамики с основными параметрами, установленными во второй половине 1960-х годов, широко применяется в производстве изделий для ракетно-космической техники.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. Будников, П. П. Кварцевая керамика / П. П. Будников, Ю. Е. Пивинский // Успехи химии. — 1967. — Т. XXXVI, № 3. — С. 511–542.
2. Будников, П. П. Quartz Ceramics / P. P. Budnikov, Yu. E. Pivinskii // Russian Chemical Reviews. — 1967. — Vol. 36, № 3. — P. 210–227.
3. Пивинский, Ю. Е. Кремнезем и материалы на его основе // Неорганическое материаловедение. Энциклопедическое издание в двух томах. Том 2. Кн. 1. Материалы и технологии / Ю. Е. Пивинский. — Киев : Наукова думка, 2009. — С. 477–485.
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. В 2 т. Т. 1. Теоретические основы и технологические процессы / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 672 с.
6. Пивинский, Ю. Е. Кварцевая керамика и огнеупоры. В 2 т. Т. 2. Материалы, их свойства и области применения / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 464 с.
7. Пат. 2370470 Российская Федерация. Способ получения кварцевых тиглей / Шиманский А. Ф., Пивинский Ю. Е., Савченко Н. С. ; заявл. 30.11.06 ; опубл. 20.09.08.
8. Нишанова, И. Е. Получение и исследования керамических материалов на основе плавленного кварца : дис. ... канд. техн. наук / И. Е. Нишанова. — М., 1967.
9. Воронин, Н. И. Огнеупоры на основе кварцевого стекла / Н. И. Воронин, Р. С. Чуракова // Огнеупоры. — 1967. — № 1. — С. 47–50.
10. 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.
11. 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.
12. Будников, П. П. Исследование условий получения высокоплотной керамики из кварцевого стекла / П. П. Будников, Ю. Е. Пивинский // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1968. — № 5. — С. 449–453 (на укр. яз.).
13. Будников П. П. Исследование спекания керамики из плавленного кварца / П. П. Будников, Ю. Е. Пивинский // Журнал прикладной химии. — 1968. — № 5. — С. 957–964.
14. Пивинский, Ю. Е. Высокоплотная кварцевая керамика / Ю. Е. Пивинский, Ф. Т. Горобец // Огнеупоры. — 1968. — № 6. — С. 45–51.
15. Pivinskii, Yu. E. High-density fused-silica ceramics / Yu. E. Pivinskii, F. T. Gorobets // Refractories. — 1968. — Vol. 9, № 7/8. — P. 509–516.
16. Пивинский, Ю. Е. Исследование процессов получения шликера и литья кварцевой керамики / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1971. — № 7. — С. 49–57.
17. Pivinskii, Yu. E. The complex determination of the characteristics of the process of slip casting ceramic materials / Yu. E. Pivinskii // Refractories. — 1971. — Vol. 28, № 1. — P. 36–44.
18. Нишанова, И. Е. К вопросу получения изделий из кварцевого стекла методами керамической технологии / И. Е. Нишанова, Р. Я. Попильский, И. Я. Гузман // Высокотемпературные материалы : сб. статей. — М. : Металлургия, 1966. — С. 82–91.
19. Пивинский, Ю. Е. Влияние исходной пористости полуфабриката и гидратации твердой фазы на спекание керамических материалов / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1985. — № 3. — С. 14–21.
20. Pivinskii, Yu. E. Influence of original green ware porosity and solid-phase hydration on the sintering of ceramic materials / Yu. E. Pivinskii // Refractories. — 1985. — Vol. 26, № 3/4. — P. 136–145.
21. Пивинский, Ю. Е. Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров : избр. тр. В 3 т. Т. I / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат, 2003. — 544 с.
22. Пивинский, Ю. Е. Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. В 3 т. Т. II / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 668 с.

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

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

20. **Пивинский, Ю. Е.** Неформованные огнеупоры. В 2 т. Т. 1. Общие вопросы технологии / Ю. Е. Пивинский. — М. : Теплоэнергетик, 2003. — 448 с.

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

Pivinskii, Yu. E. Increasing the density of particle packing in forming ceramics / Yu. E. Pivinskii // Glass and Ceramics. — 1969. — Vol. 26, № 9. — P. 538–542.

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

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

23. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика, ВКВС, керамобетоны — страницы истории / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2007. — № 2. — С. 56–64 ; № 4. — С. 53–61.

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

25. **Пивинский, Ю. Е.** ВКВС и керамобетоны. Основные этапы развития / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2003. — № 2. — С. 28–39.

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

27. **Ромашин, А. Г.** Свойства керамики из кварцевого стекла / А. Г. Ромашин, Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1968. — № 9. — С. 58–63.

Romashin, A. G. Properties of fused silica ceramics / A. G. Romashin, Yu. E. Pivinskii // Refractories. — 1968. — Vol. 9, № 9/10. — P. 590–595.

28. **Ромашин, А. Г.** Автобиографическая повесть генерального директора / А. Г. Ромашин. — М. : Изд. дом «Красная звезда», 2010. — 360 с. ■

Получено 05.11.16
© Ю. Е. Пивинский, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



MAGFORUM 2017
Magnesium Minerals & Markets Conference

11–13 июня 2017 г. Radisson Blu Hotel, г. Краков, Польша

Темы:

- Полный спектр магnezитового сырья
- Тенденции и анализ рынка
- Проекты в стадии разработки
- Новейшие технические инновации
- Решения по логистике
- Дальнейшие процессы развития

www.imformed.com