ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

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

Д. т. н. **Ю. Е. Пивинский** (⊠)

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

УЛК 666.762.2(091)

ПОЛУВЕКОВАЯ ЭПОХА РАЗВИТИЯ ОТЕЧЕСТВЕННОЙ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ. Часть 3*1

Акцентирована важная роль фактора объемной концентрации исходных ВКВС на технологию и свойства конечных материалов. С учетом экспериментальных данных и 30-летнего опыта разработки и совершенствования кварцевых огнеупоров сформулированы предложения по улучшению существующей технологии изготовления заготовок обтекателей ракет из кварцевой керамики. Показана эффективность применения суспензий плавленого кварца и кварцевого песка в качестве компонента высокоглиноземистых ВКВС и материалов на их основе. С использованием композиционных ВКВС данного состава осуществляется многотоннажное промышленное производство формованных и неформованных огнеупоров.

Ключевые слова: кварцевая керамика, кварцевые огнеупоры, обтекатели ракет, ВКВС, плавленый кварц, объемное твердо-жидкое отношение (ОТЖ), высокоглиноземистые ВКВС, керамобетоны.

О ВОЗМОЖНЫХ НАПРАВЛЕНИЯХ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБТЕКАТЕЛЕЙ

результате статистического анализа произ-В результате статиоти польто водства заготовок обтекателей за длительный период отмечено, что доля забракованных изделий на стадии формования и обжига составляет около 60 % [64], что примерно в 30-40 раз выше, чем в аналогичном производстве крупногабаритных кварцевых огнеупоров на ПДЗ, производимых по лицензии ООО «Керамбет-Огнеупор» [5, 26]. Из анализа особенностей производства сталеразливочных огнеупоров и обтекателей [5, 6] следует, что к последним предъявляются значительно более сложные требования. Однако несмотря на это, с учетом имеющихся экспериментальных данных, а также 30-летнего опыта разработки и кардинального совершенствования многотоннажного производства кварцевых огнеупоров, представляется вполне реальной задача усовершенствования существующей технологии изготовления заготовок обтекателей из кварцевой керамики до уровня, позволяющего многократно уменьшить издержки их производства. Речь идет прежде всего о получении и применении в этом производстве суспензий кварцевого стекла с тем же уровнем их исходной плотности, что и в производстве кварцевых огнеупоров — 1,90-1,92 г/см³ [23, с. 63]. Такие

Ю. Е. Пивинский E-mail: pivinskiy@mail.ru показатели плотности соответствуют объемной концентрации суспензии ВКВС плавленого кварца в интервале $C_V = 0.75 \div 0.77$, или влажности 11.5-13%. Если ВКВС плавленого кварца с такими параметрами получают в промышленных условиях с одностадийной загрузкой материала, то с использованием двухстадийной загрузки в аналогичные мельницы плотность ВКВС была повышена до 1.98-2.0 г/см³, что соответствует $C_V = 0.82 \div 0.83$, или влажности 8-9% [5, c. 296; 65].

При этом следует отметить, что в технологии кварцевой керамики (чистое исходное сырье и «чистая» технология) решать задачу получения ВКВС с указанной плотностью значительно проще, чем в производстве кварцевых огнеупоров [52, 53]. Ведь в последнем случае применяется сырье с большим количеством примесей, содержание которых в производственном процессе многократно возрастает. Загрязнение материала связано с тем, что дробление плавленого кварца осуществляется в металлических агрегатах, а мокрый помол сопровождается намолом до 2 % высокоглиноземистых мелющих тел и футеровки, содержащих щелочные оксиды [5]. Кроме того, для получения ВКВС при этом используется обычная водопроводная вода с нестабильным значением рН, а не дистиллированная, как в производстве технической кварцевой керамики. Сочетание всех этих отличительных особенностей приводит к ощутимому усложнению технологического процесса, что отсутствует в «чистой» технологии кварцевой керамики.

В результате исследований ВКВС кварцевого стекла и других оксидных и силикатных материалов [16–20] было установлено, что свойства суспензий, а также вяжущих на их основе резко изменяются при приближении их объемной концентрации C_V к критической $C_{V_{CL}}$ [5]. Еще 30 лет

 $^{^{*1}}$ Окончание. Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 3 за 2017 г., часть 2 — в № 5 за 2017 г.

назад было показано [66], что при анализе этой закономерности более информативным критерием является не C_V , а показатель объемного твердо-жидкого отношения (ОТЖ). Исходя из объемных долей твердой (C_V) и жидкой (C_w) фаз в системе ОТЖ определяется их твердо-жидким соотношением, т. е. ОТЖ = C_V / C_w . При этом на основе сопоставления данных по ВКВС кварцевого стекла с исходными значениями C_V 0,60 и 0,75 (т. е. с ОТЖ 1,5 и 3,0 соответственно) было показано, что двойное увеличение ОТЖ сопровождается примерно двойным ростом температуры при мокром помоле и двойным уменьшением пористости отливки, полученной шликерным литьем. Несомненно, что закономерности, зависящие от значений ОТЖ, обусловлены несколькими различными факторами, в том числе опрепеляемыми «упаковочной» способностью ВКВС при структурообразовании, а также межфазными взаимодействиями в процессе получения и стабилизации ВКВС.

Экспериментально доказано, что ВКВС, характеризующиеся повышенным значением ОТЖ, при прочих равных условиях отличаются и большим содержанием наночастиц, значительно влияющих на их реотехнологические свойства [5, 18]. Известно, что содержание в дисперсионной среде суспензий растворенного плавленого кварца или другого вида кремнезема в процессе мокрого помола определяется C_V в суспензии [66]. Это обусловлено тем, что масса растворенного вещества в системе является функцией показателя удельной поверхности раздела фаз твердое - жидкое [18]. При этом условии концентрация растворенного SiO₂ в дисперсионной среде суспензий (в г/л жидкого) будет являться функцией показателя C_V или ОТЖ, как это следует из кривой 1 на рис. 1. По сравнению с суспензией, характеризующейся минимальной из показанных на рис. 1 концентраций ($C_V = 0.4$, OTX = 0.66), содержание растворенного SiO_2 в BKBC ($C_V > 0.72$) многократно возрастает. Реальная разница в показателях растворимости оказывается существенно большей ввиду того, что по мере роста C_V суспензий существенно повышается температура мокрого помола [4, 5]. Так, если эта температура при $C_V = 0.40 \div 0.50$ (ОТЖ = = $0.6 \div 1.0$) составляет 25-30 °C, то при достижении $C_V = 0.75 \div 0.80$ (ОТЖ = $3 \div 5$) при определенных условиях температура повышается до 90-95 °C.

С учетом имеющихся в литературе данных [5] по влиянию температуры на растворимость аморфного кремнезема и реальных значений температуры в процессе мокрого помола в зависимости от концентрации суспензий на рис. 1 (кривая 2) показана оценка относительной растворимости SiO_2 и для этого случая. Из рис. 1 следует, что даже при обычных для ВКВС кварцевого стекла значениях $C_V = 0.75 \div 0.77$ (ОТЖ = $3.0 \div 3.4$, плотность $\rho_d = 1.92$ г/см³) относитель-

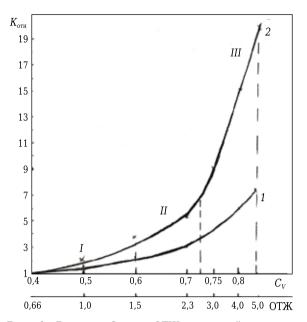


Рис. 1. Влияние C_V или ОТЖ суспензий плавленого кварца на относительную концентрацию растворенного кремнезема $K_{\text{отн}}$ в их дисперсионной среде: 1 — без учета фактора температуры суспензии при помоле; 2 — с учетом последнего; I — область суспензий низкой концентрации; II — средней; III — BKBC

ный показатель растворимости по отношению к малоконцентрированным суспензиям повышается в 9-12 раз. Фактор растворимости, а также наработки в процессе мокрого помола частиц коллоидной дисперсности исключительно влияют на реотехнологические свойства ВКВС. Это обусловлено тем, что в процессе мокрого помола кварцевого стекла за счет механохимического взаимодействия твердой и жидкой фаз образуется кремниевая кислота. Благодаря этому достигается максимальное разжижение ВКВС за счет снижения рН системы в интервале от 7,0 до 4,0-5,0 [5, с. 282]. Кроме того, наличие оптимального содержания наночастиц существенно влияет и на вяжущие свойства ВКВС, определяемые, в частности, пределом прочности высушенных отливок при изгибе оизг. Показано [66], что для ВКВС плавленого кварца с C_V 0,77 и 0,67 (ОТЖ 3,35 и 2,8 соответственно), а также сопоставимыми значениями медианного диаметра частиц концентрация коллоидного компонента составляла 4,95 и 17,3 г/л дисперсионной среды. Вследствие этого $\sigma_{\text{изг}}$ отливок на основе ВКВС с ОТЖ 3,35 и 2,80 составил 5,0 и 1,8 МПа соответственно. Максимальные значения ОТЖ (от 5 до 6) достигнуты при изучении формовочных систем для центробежного формования кварцевых сталеразливочных огнеупоров [5, 6]. Это позволяет получать полуфабрикат с относительно равномерным зерновым составом по сечению.

Исходя из изложенного, экспериментально показано [5, 16–19, 66], что в процессе мокрого помола и стабилизации ВКВС на основе ${\rm SiO_2}$

вследствие механохимического взаимодействия в условиях повышенных температуры и ОТЖ дисперсионная среда суспензий превращается в достаточно концентрированную коллоидную систему как своеобразный аналог кремнезоля. При этом можно предположить, что значительное влияние эффекта повышенного показателя ОТЖ можно объяснить специфическим проявлением известного в химии закона действующих масс [5, 66]. Объективность рассмотренного характера влияния показателя ОТЖ на свойства суспензий и материалов на их основе следует также из анализа исследований индийских ученых [67]. Они изучали влияние C_V суспензий высокочистого плавленого кварца (99,9 % SiO₂) на кремнезольной связке (colloidalsilicabinder) на показатели относительной плотности и прочности после их как сушки, так и обжига при 1200 °C с выдержкой 2 ч. Показано, что при увеличении C_V исходной суспензии от 0,64 до 0,73, что соответствует росту ОТЖ от 1,77 до 2,7, относительная плотность материала после сушки ротн увеличивалась от 0,82 до 0,875, а после обжига от 0,905 до 0,95. Аналогичные показатели $\sigma_{\text{изг}}$ повысились от 3 до 9 МПа у исходных образцов после сушки и от 36 до 60 МПа после обжига.

В отличие от приведенных в работе [67] графиков, показывающих зависимости $\rho_{\text{отн}}$ и $\sigma_{\text{изг}}$ от C_V исходных суспензий, на рис. 2 показаны аналогичные зависимости от ОТЖ исходных суспензий. Из рис. 2 следует, что зависимость как $\rho_{\text{отн}}$,

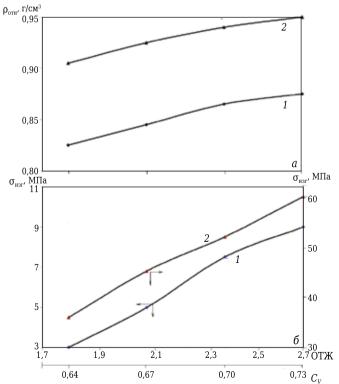


Рис. 2. Влияние ОТЖ исходных суспензий кварцевого стекла на кремнезольной связке на $\rho_{\text{отн}}$ (*a*) и $\sigma_{\text{изг}}$ (*б*) образцов после сушки (*1*) и обжига при 1200 °C (*2*)

так и $\sigma_{\text{изг}}$ исходных образцов (кривые 1) в интервале ОТЖ от 1,77 до 2,33, что соответствует C_V от 0,64 до 0,70, является прямолинейной. Прямолинейная зависимость $\sigma_{\text{изг}}$ для кривой 2 отмечается в интервале ОТЖ = 2,03÷2,70 (C_V = 0,67÷0,73). По данным [67], объемная усадка при спекании образцов уменьшается от 7,3 до 4,3 % при увеличении C_V от 0,64 до 0,73. Подобный или прямолинейный характер зависимости различных показателей ВКВС нескольких составов от ОТЖ исходных суспензий был отмечен и ранее [65].

В соответствии с рассмотренными закономерностями наше предложение о повышении плотности ВКВС в производстве обтекателей от 1,87 до 1,90-1,92 г/см 3 (повышение C_V от 0,72 до 0,77) позволит повысить ОТЖ примерно на 30 %, что будет сопровождаться не только ростом исходной плотности отливок, но и уменьшением усадки материала при обжиге, требуемой для достижения заданной прочности. Правомерность или объективность нашего предложения о возможности существенного улучшения технико-экономических показателей производства заготовок обтекателей за счет повышения концентрации ВКВС подтверждается и статистическими данными [64]. Так, из табл. 1, приведенной в статье [64], следует, что выход годных изделий в случае применения суспензий плотностью 1,87, 1,88 и 1,89 г/см³ составляет 34,4, 40,4 и 70 % соответственно; т. е. увеличение плотности суспензий от 1,87 до 1,89 г/см³ позволяет увеличить выход годных заготовок обтекателей в 2 раза. Согласно табл. 13 той же статьи [64] для сопоставимых по дисперсности и значениям рН суспензий с исходной плотностью 1,88 и 1,89 г/см³ количество забракованных изделий составило 45 и 30 % соответственно, т. е. и в этом случае отмечается разница в 1,5 раза. Из рис. 3, построенного на основе табличных данных [64], следует, что в интервале повышения ρ_d от 1,87

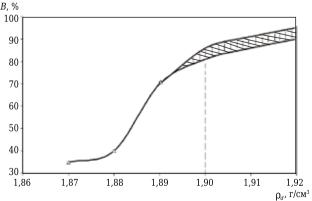


Рис. 3. Влияние исходной плотности суспензий ρ_d кварцевого стекла на выход B годных заготовок обтекателей, полученных на их основе: область от 1,87 до 1,89 г/см³ — по данным [64]; заштрихованная область ρ_d = 1,89÷1,92 г/см³ — экстраполированная зависимость выхода годных заготовок

до 1,89 г/см³ В резко возрастает. Как показано заштрихованной областью, ориентировочные показатели выхода годных изделий при использовании исходных суспензий кварцевого стекла плотностью 1,90–1,92 г/см³ могут быть повышены до 80–90 %.

Следует отметить, что достижение повышенного уровня плотности ВКВС плавленого кварца в технологии огнеупоров с одновременным уменьшением продолжительности мокрого помола в значительной степени было реализовано за счет введения в состав исходной загрузки 10-12 % высокодисперсного плавленого кварца в виде слива после центробежного формования [5, 18, 58]. Применительно к процессу мокрого помола в производстве обтекателей аналогичный эффект по достижению повышенной плотности исходных суспензий может быть достигнут введением в состав загрузки 10-15 % готовой суспензии кварцевого стекла (возможно, из предшествующего помола). В этом случае материал введенной «затравочной» суспензии в результате повторного помола, как правило, измельчается до частиц 5-10 мкм при преобладании (до 50-70 %) фракции 2-3 мкм. По аналогии с эффектом, достигнутым в технологии кварцевых огнеупоров за счет существенного увеличения содержания в суспензии тонких (<5 мкм) частиц (до 25-30 %), вполне можно повысить содержание и частиц крупнее 63 мкм (до 8-10 %), что в данном случае не уменьшит их седиментационную устойчивость [5].

Известно [4, с. 112], что суспензии кварцевого стекла при плотности 1,91 г/см³ и выше являются полностью седиментационно устойчивыми. Судя по имеющимся данным [5, с. 600], обычно применяемые в производстве обтекателей суспензии кварцевого стекла характеризуются средними показателями полидисперсности $K_{\rm m}$. Частицы их твердой фазы характеризуются $K_{\pi} = K_{80}/K_{20}$ на уровне 8-9, тогда как для ВКВС плавленого кварца в производстве огнеупоров $K_{\pi} = 12 \div 17$. Отсюда следует, что процесс помола кварцевого стекла при пониженной влажности с введением «затравочного» шликера позволяет повысить полидисперсность твердой фазы. Очевидно, что получение суспензий из кварцевого стекла с большей плотностью несколько усложняется и требует более жесткого контроля процесса. Однако в области технологий с применением ВКВС справедливо правило «все сложности, связанные с получением ВКВС повышенной плотности, с избытком компенсируются на последующих стадиях производства» [5, 18].

Благодаря как повышенной концентрации суспензий при мокром помоле, так и увеличению полидисперсности частиц твердой фазы пористость полуфабриката при реализации рассмотренных предложений, по всей видимости, может быть понижена до 10–11 % (против 12–13 %

для суспензий исходной плотностью 1,87-1,88 г/см3) [5]. Исключительная важность этого эффекта определяется следующим. Ранее [4, с. 202] было показано влияние исходной пористости отливок кварцевой керамики на удельный прирост прочности (отношение $\sigma_{\text{изг}}$ к показателю усадки) или уменьшение пористости при обжиге. Согласно [4, с. 107] для отливки исходной пористостью 11 % при усадке 1 % значение опит достигает 60 МПа, а исходной пористостью 13,5 % 32 МПа. Влияние исходной пористости образцов на основе ВКВС плавленого кварца и высокоглиноземистого состава на рост их прочности в зависимости от усадки (или уменьшения пористости) детально изучен [68-70]. Показано [15], что при прочих равных условиях пониженная пористость исходного полуфабриката является фактором, интенсифицирующим процесс спекания. Как первый эффект (повышенный удельный прирост прочности), так и второй (активация спекания) обусловлены тем, что при уменьшении исходной пористости (при одной и той же дисперсности) увеличивается доля межчастичных контактов, уменьшается средняя величина пор, а следовательно, возрастает кривизна поверхности, ограничивающей поры. Все это приводит к повышению отрицательного капиллярного давления и тем самым ускоряет процесс спекания [5, 15, 16].

Имеются веские основания предположить, что вследствие всего изложенного имеется реальная возможность достижения требуемых характеристик материала заготовок обтекателей (пористость <10 %, $\sigma_{\text{изг}}$ > 40 МПа) при более низких (на 20-30 °C) температурах обжига и пониженной усадке. Эти факторы являются весьма значительными ввиду того, что понижение температуры обжига или продолжительности изотермической выдержки решает проблему отмеченных [64] случаев кристобалитизации, а пониженная усадка приведет к существенному уменьшению деформации изделий в обжиге. За счет этого могут быть снижены припуски по размерам, что значительно уменьшит расход на механическую обработку обтекателей.

Отмечено [30], что для ОНПП «Технология» «задачей на ближайшее время является перевод производства обтекателей из кварцевой керамики на дешевое сырье с использованием обычных стекольных песков» (по всей вероятности, авторы имели в виду плавленый кварц на основе стекольных песков). Следует отметить, что подобная работа с такой же целью в ОНПП «Технология» проводилась нами еще в 1970–1971 гг., а основные результаты опубликованы в разделе «Взаимосвязь спекания и кристаллизации» книги [4, с. 162]. Из предшествующих данных как отечественных авторов, так и зарубежных известно, что вследствие снижения температуры кристобалитизации

прочность керамики, полученной из непрозрачного кварцевого стекла, уменьшалась при достижении пористости в пределах 10-25 %. Нами были проведены опыты с применением в качестве исходного материала кварцевого бруса для стекловаренных печей. На его основе после дробления была отделена периферийная часть (корка), содержащая около 20 % кристобалита и 5 % кварца, и основная (без кристаллических включений). Методом одностадийного мокрого помола на основе этих материалов в ОНПП «Технология» были получены концентрированные суспензии с сопоставимыми характеристиками. При этом пористость отливок составляла 12,5-13,0 %. У образцов на основе суспензии плавленого кварца без кристаллических включений при температуре обжига $T_{\text{обж}}$ 1200 °С при пористости 6 % $\sigma_{\text{изг}}$ достигал 60 МПа. При повышении $T_{\text{обж}}$ до 1250 °C пористость снижалась до 2 %, при 1350 $^{\circ}$ С до 0. При этом $\sigma_{\text{изг}}$ был стабильным (60 МПа) [4, рис. 8]. У образцов на основе материала с кристаллическими включениями даже при максимальных $T_{\text{обж}}$ пористость не была ниже 7 %, а максимальный $\sigma_{\text{изг}}$ составлял 50 МПа. Таким образом, применение непрозрачного кварцевого стекла (плавленого кварца) вполне возможно для изготовления обтекателей ракет.

Среди всех известных способов получения плавленого кварца [5, с. 84–96] неоспоримым преимуществом по его качеству обладает метод получения плавленого кварца в плазменных реакторах, который в промышленном варианте еще в 1990-е годы освоен на ПДЗ. В случае применения «чистой» технологии этот плавленый кварц вполне можно рекомендовать ОНПП «Технология» для изготовления обтекателей.

СУСПЕНЗИИ ПЛАВЛЕНОГО КВАРЦА КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ КОМПОНЕНТ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ВКВС И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Основные сведения по разработке, производству и службе различных видов формованных и неформованных огнеупоров, производимых на ПДЗ (ОАО «Динур») по технологиям ВКВС согласно лицензионному соглашению с фирмой НВФ «Керамбет-Огнеупор», приведены в публикациях [17-20, 24-26]. При этом максимальные объемы производства достигнуты преимущественно для высокоглиноземистых керамобетонов в системах $Al_2O_3-SiO_2$, Al_2O_3- SiO₂-SiC, Al₂O₃-SiO₂-SiC-C [17, 25, 26, 55, 58]. Как по массе (тоннажу), так и по стоимости товарной продукции производство этих материалов многократно выше, чем кварцевых огнеупоров. С учетом специфики технологии и областей применения эти огнеупоры можно классифицировать на несколько групп:

- 1. Огнеупорные массы для изготовления и ремонта монолитной футеровки (виброналивные и пластифицированные набивные массы для желобов доменных печей и других тепловых агрегатов), торкрет-массы для ремонта.
- 2. Виброформуемые крупногабаритные фасонные огнеупоры гнездовые блоки промежуточных и сталеразливочных ковшей, горелочные камни, перегородки, «бойные» плиты промежуточных ковшей и др.
- 3. Прессованные огнеупоры на основе ВКВС и различных огнеупорных заполнителей. Наиболее распространенными являются огнеупоры марок МКТП-85, МКБУ-80 и другие, применяемые для футеровки тепловых агрегатов, в том числе сталеразливочных ковшей и миксеровозов.

При этом общей для всех рассматриваемых групп материалов является та особенность, что их матричная или вяжущая система изготавливается на основе высокоглиноземистых ВКВС. Для получения ВКВС в качестве основного компонента применяется обожженный китайский боксит с повышенным (до 87-90 %) содержанием Al_2O_3 [71, 72]. Однако вплоть до наших работ было известно, что из-за значительных примесей огнеупорные изделия или бетоны на основе китайских бокситов характеризуются низкой температурой деформации под нагрузкой (T_{π} = = 1370÷1440 °C) [71]. Поэтому и цена этих бокситов на мировом рынке в 1990-е годы не превышала 100 долл. США за тонну, что примерно в 5-6 раз ниже, чем у более чистого андалузита (50-60 % Al₂O₃, 38–39 % SiO₂) c T_{π} = 1540÷1650 °C [71].

С учетом изложенного сущность поставленной нами задачи состояла в том, чтобы с использованием относительно дешевого сырья (боксита) получить материалы с улучшенными термомеханическими, а соответственно, и эксплуатационными характеристиками. В частности, была предпринята попытка получить из бокситов огнеупоры с T_{π} , аналогичной T_{π} огнеупоров из чистого или дорогого высокоглиноземистого сырья (андалузит, муллит, муллитокорунд). В соответствии с этим замыслом еще во второй половине 90-х годов прошлого века нами было предложено [17, 18, 20, 24-26] новое технологическое решение, позволившее применительно к производству всех высокоглиноземистых керамобетонов с использованием бокситов решить довольно амбициозную задачу — на основе дешевого сырья получить высококачественные материалы.

Сущность решения задачи состояла в том, что при получении высокоглиноземистых ВКВС в их состав в качестве дополнительного компонента вводили 10–12 мас. % высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС). При этом при мокром помоле ВКВС в состав мелющей загрузки вводили ВДКС или в виде «слива» — отхода производства кварцевых огнеупоров центробежного

формования [5], или в виде предварительно полученной высокодисперсной ($d_{\max} = 30 \div 40$ мкм) суспензии плавленого кварца. С учетом эффекта селективного измельчения [73] в конечной суспензии подобного состава размер частиц плавленого кварца составляет 2–3 мкм, а значительная их доля (до 5–10 %) находится нанодисперсном состоянии. Учитывая, что мокрый помол ВКВС боксита и ВДКС осуществляется в щелочной области рН, возрастает и доля растворимого кремнезема, как наиболее активного в отношении проявления вяжущих свойств суспензий нанохимического компонента.

Уже в начальной стадии разработки и реализации этой идеи была обнаружена важная технологическая особенность этого процесса. В отличие от помола с постадийной (и поэтому технологически весьма неудобной) загрузкой, применявшейся при помоле ВКВС на основе боксита [72], в случае введения ВДКС последние получили при одностадийной загрузке, значительно сократив при этом продолжительность мокрого помола [73]. Кроме положительного «технологического» эффекта не менее важным оказался и обнаруженный [73] коллоидно-химический. Оказалось, что ВКВС боксита, полученные совместным мокрым помолом с ВДКС, по своим реотехнологическим характеристикам кардинально отличаются от ВКВС боксита [72]. Благодаря эффекту гетеростабилизации [18] ВКВС композиционного состава характеризуются меньшей вязкостью, значительно большей устойчивостью к старению (загустеванию), существенно меньшей пористостью отливки и большей их прочностью. Характерно, что оба положительных фактора (как «технологический», так и коллоидно-химический) были обнаружены не только на ВКВС боксита с различным содержанием Al₂O₃, но и на ВКВС муллита, высокоглиноземистого шамота, плавленого корундомуллита, корунда, а также ВКВС композиционного состава: боксит - корунд, боксит - плавленый бокситокорунд, плавленый бокситокорунд и др. [74-78].

Наряду с отмеченными преимуществами, обусловленными введением ВДКС в ВКВС, была достигнута и основная цель идеи — улучшение термомеханических характеристик керамобетонов. И достигнут этот эффект благодаря следующему. В процессе обжига изделий или высокотемпературной службы неформованных огнеупоров при достижении температуры 1200-1250 °C в материале матричной системы на основе ВКВС, содержащей ВДКС, протекает процесс муллитообразования, сопровождающийся ростом объема. Благодаря этому компенсируются наблюдаемые при этих температурах усадочные эффекты. В зависимости от вида, содержания и соотношения огнеупорных заполнителей (боксит, электрокорунд, карбид кремния) применение ВКВС композиционного состава (боксит + ВДКС) позволило повысить $T_{\rm H}$ керамобетонов до 1600-1680 °C, т. е. до значений, характерных для огнеупоров муллитового и муллитокорундового составов, полученных с использованием чистых и дорогих материалов [18, 26, 27, 58].

Благодаря разработкам ВКВС композиционного состава (боксит + ВДКС) была реализована технология высокоэффективных высокоглиноземистых материалов, как формованных, так и неформованных [17, 18, 20, 26]. При этом кроме известных процессов виброформования впервые были разработаны новые метолы формования и укладки керамобетонов — статическое прессование и виброформование (набивка), торкретирование. В отличие от новых зарубежных бетонов, для производства которых нужны все более чистые и дорогие синтетические материалы [79], в технологии керамобетонов проблема повышения стойкости огнеупоров решена с применением традиционных и относительно дешевых сырьевых материалов. Последнее достигается спецификой технологии, позволяющей получать огнеупоры с повышенной плотностью и тонкокапиллярной структурой, непроницаемой для расплавов.

Еще во второй половине 70-х годов прошлого века по аналогии с ВКВС плавленого кварца была разработана технология, получены и изучены образцы на основе ВКВС чистых (99 % SiO₂) кварцевых песков [80, 81]. В дальнейшем были проведены исследования по возможности применения этих ВКВС в различных сферах силикатного материаловедения [16–20, 59], включая строительные материалы [59, 82, 83].

В частности, по аналогии с эффектом использования ВПКС [84, 85] в технологии высокоглиноземистых керамобетонов исследована возможность применения для аналогичной цели добавки ВКВС кварцевого песка. Установлено, что у образцов керамобетона, содержащих 70 % бокситового заполнителя и 30 % ВКВС композиционного состава (85 % боксита и 15 % ВКВС кварцевого песка), после обжига при 1400 °C показатель теплового расширения при 800 °C составлял 0,38 %. При этом на кривой отсутствовал участок аномального расширения, свидетельствующий о наличии в материале кварца и кристобалита. Это свидетельствует о том, что в процессе обжига при 1400 °C присутствующий в матричной системе высокодисперсный кварц взаимодействует с Al₂O₃ боксита, что сопровождается образованием муллита с относительно низким и стабильным значением теплового расширения. Установлено также, что термомеханические свойства материалов оказались сопоставимыми со свойствами составов с добавками ВДКС [84, 85]. Все это указывает на то, что в определенных условиях применительно к технологии высокоглиноземистых керамобетонов могут оказаться эффективными и добавки ВКВС кварцевого песка.

ОБЩЕЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработка технологии кварцевой керамики применительно к материалам ракетно-космической техники, а в последующем и кварцевых сталеразливочных огнеупоров — уникальный пример создания и широкого практического применения наукоемких отечественных технологий в области неорганического материаловедения. В технологии кварцевой керамики впервые обнаружены, изучены и реализованы вяжущие свойства полученных мокрым помолом высококонцентрированных суспензий кварцевого стекла. Разработкой этой технологии было предопределено рождение нового типа перспективных огнеупорных вяжущих — ВКВС как основы бесцементных огнеупорных бетонов — керамобетонов. С использованием технологий ВКВС была создана целая серия оксидных, силикатных и ряда более сложных по химическому составу керамических и огнеупорных материалов.

Более детальному рассмотрению затронутых в настоящей статье вопросов посвящено 12 фрагментов очерков под общим заглавием «Кварцевая керамика, ВКВС, керамобетоны — исторический очерк развития и продвижения технологий» [5, с. 17–78; 18, с. 593–604]. При этом последний фрагмент озаглавлен как «Заключение, или кварцевая керамика как нить Ариадны». В качестве «лирического» отступления автор вспоминает свое путешествие на греческий остров Крит и

Библиографический список

- 64. **Ромашин, А. Г.** Научные и практические аспекты изготовления крупногабаритных, сложнопрофильных изделий из кварцевой керамики. Часть II. Анализ взаимосвязи уровня свойств технологических параметров с качеством изделий из кварцевой керамики / А. Г. Ромашин, Е. И. Суздальцев, М. Ю. Русин // Новые огнеупоры. 2004. № 9. С. 34-40; № 11. С. 20-27.
- 65. **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.
- **Pivinskii, Yu. E.** Nanodispersed silica and some aspects of nanotechnology in the field of silicate Materials Science. Part 3 / Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial Ceramics. 2008. Vol. 49, N 1. P. 38–49.
- 66. **Пивинский, Ю. Е.** Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии. Влияние фактора концентрации / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. 1987. № 9. С. 18–24.
- **Pivinskii, Yu. E.** Higly concentrated ceramic bonding suspensions and the influence of concentration factory / Yu. E. Pivinskii // Refractories. 1978. Vol. 28, № 9/10. P. 488–493.
- 67. *Manivannan, R.* Agueous gelcasting of fused silica binder / *R. Manivannan, A. Kumar, Ch. Subrahmayam* // J. Am. Ceram. Soc. 2013. Vol. 96, № 8. P. 2432–2436.
- 68. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленого кварца. Часть 5. Влияние спекания на пористость и прочность материа-

посещение знаменитого Кносского дворца: «И тогда, когда я рассматривал в этом дворие стены сотен частично сохранившихся комнат с запутанными лабиринтными переходами, мне пришла в голову удивительная аналогия — а ведь созданная 50 лет назад кварцевая керамика для меня явилась своеобразной «нитью Ариадны», позволившей найти подход и выход в технологии тех многочисленных материалов, которые были созданы нами за прошедшие десятилетия! Все многочисленные ВКВС и керамобетоны порождены теми новыми подходами и технологическими процессами, которые первоначально найдены, изучены и реализованы в технологии кварцевой керамики. Автор питает надежду на то, что и для грядуших поколений и специалистов эта условная «нить Ариадны» будет оставаться актуальной. Технология, первоначально созданная для получения кварцевой керамики, явилась краеугольным камнем для создания многих последуюших материалов и технологий. Я же благодарен судьбе, что свой творческий путь начинал с создания именно этого уникального материала, открывшего мне широкую дорогу в профессиональной области. Известно высказывание академика П. Л. Капицы о роли и предназначении науки. Их он определил всего двумя словами — предвидение и польза. Полагаю, что мне удалось и одно, и другое. Поэтому испытываю удовлетворение от того, что в результате многолетних трудов на поприще науки и производства смог, цитируя Д. И. Менделеева, «достичь не только внутреннего удовлетворения, но и внешних полезностей для всех людей».

лов / $\it KO.$ Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 6. — С. 47–55.

Pivinskii, Yu. E. Research in the area of preparing materials based on fuzed quartz HCBS. Part 5. Effect of sintering on material, porosity and strength / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 296–303.

69. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленого кварца. Часть 7. Изучение спекания и кристобалитизации огнеупоров центробежного формования / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 9. — С. 16–24.

Pivinskii, Yu. E. Research in the area of preparing materials based on fuzed quartz HCBS. Part 7. Study of centrifugally molded refractory sintering and cristobalitization / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 5. — P. 476–482.

70. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 5. Влияние температуры обжига на свойства материалов, полученных из композиционных ВКВС с добавкой огнеупорной глины / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. — 2016. — № 4. — С. 24–29.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 5. Effect of firing temperature on properties of

- materials prepared from composite HCBS with addition of refractory clay / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov // Refractories and Industrial Ceramics. 2016. Vol. 57, № 2. P. 180–184.
- 71. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 1. Высокоглиноземистый боксит как базовый сырьевой компонент / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, В. А. Перепелицын // Новые огнеупоры. 2015. № 8. С. 16–23.
- Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 1. High-alumina bauxite as a basic raw material component / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, V. A. Perepelitsyn // Refractories and Industrial Ceramics. 2015. Vol. 56, № 4. P. 344–350.
- 72. **Добродон, Д. А.** Получение и свойства вяжущих высокоглиноземистых суспензий. ВКВС на основе боксита / Д. А. Добродон, Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. 2000. № 6. С. 21-26.
- **Dobrodon, D. A.** Fabrication and properties of binders for high-alumina suspensions. HCBS based on bauxite / D. A. Dobrodon, Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial Ceramics. 2000. Vol. 41, № 5. P. 204–210.
- 73. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства вяжущих высокоглиноземистых суспензий в системе боксит кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон // Новые огнеупоры. 2002. № 5. С. 19–26.
- 74. **Пивинский, Ю. Е.** Материалы на основе высококонцентрированных керамических суспензий (ВКВС). Корундовые и корундомуллитовые керамобетоны на основе пластифицированных ВКВС боксита / Ю. Е. Пивинский, В. Ю. Белоусова // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 9. — С. 13–18.
- **Pivinskii, Yu. E.** Materials based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). Corundum and corundum-mullite ceramic castables based on pasticized HCBS of bauxite / Yu. E. Pivinskii, V. Yu. Belousova // Refractories and Industrial Ceramics. 1999. Vol. 40, № 9/10. P. 391–395.
- 75. **Пивинский, Ю. Е.** Материалы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). Свойства смешанных вяжущих в системе ВКВС муллита — высокодисперсная ВКВС кварцевого стекла / Ю. Е. Пивинский, Е. А. Дороганов, Д. А. Добродон // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 1. — С. 2-6.
- *Pivinskii, Yu. E.* Materials using high-alumina bonding slurries, properties of blended mullite fine-ground fused silica binders / *Yu. E. Pivinskii, E. A. Doroganov, D. A. Dobrodon* // Refractories and Industrial Ceramics. 1997. Vol. 38, № 11/12. C. 409–413.
- 76. **Пивинский, Ю. Е.** Нанодисперсный кремнезем и некоторые аспекты нанотехнологий в области силикатного материаловедения. Ч. 2 / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. 2007. 12. 200. 12. 200.
- **Pivinskii, Yu. E.** Nanodispers silica and same aspects nanotechnologies in the field of silicate science. P. 2 / Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial Ceramics. 2007. Vol. 48, No. 6. C. 435–443.
- 77. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства корундовых ВКВС и керамобетонов. Ч. 1. Смешанные ВКВС в системе

- электрокорунд высокодисперсное кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. 2010. <math>№ 1. C. 28-36.
- **Pivinskii, Yu. E.** Preparation and properties of corundum HCBS and ceramic concretes. Part 1. Mixed HCBS in the system electrocorundum very fine quartz glass / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. 2010. Vol. 51, № 1. C. 25–31.
- 78. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 10. Влияние температуры обжига на свойства материалов, полученных на основе ВКВС смешанного состава: плавленый бокситокорунд, кварцевое стекло, реактивный глинозем / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. М. Гороховский, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. 2017. № 4. С. 37–43.
- 79. **Luz, A. P.** Refractory castable engineering / A. P. Luz, M. A. J. Braulio, V. C. Pandolfelli. Goller-Verlag GmbH, Baden-Baden, Germany, 2015. 734 p.
- 80. **Пивинский, Ю. Е.** Основные принципы получения высококонцентрированных суспензий кварцевого песка / Ю. Е. Пивинский, В. А. Бевз, П. Л. Митякин // Огнеупоры. 1979. № 3. С. 45-51.
- *Pivinskii, Yu. E.* Fundamental principles relating to the production of high-concentration suspensions of quartz sand / *Yu. E. Pivinskii, V. A. Bevz, P. L. Mityakin* // Refractories. 1979. Vol. 20, № 3/4. P. 175–180.
- 81. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования реологических и вяжущих свойств суспензий кварцевого песка / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. 1980. № 6. С. 39–45.
- **Pivinskii, Yu. E.** Rheological and binding properties of aqueous suspensions of quartz sand / Yu. E. Pivinskii // Refractories. 1980. № 5/6. P. 314–319.
- 82. **Петров В.** Дом из песка / Липецкая газета. 05.06. 2012, с. 1, 2; http://www. Lpgzt.ru/article
- 83. Строительная технология Пивинского Ю. Е. (колонка главного редактора). http://www.mirmonolita.Ru/hief_editor/999999/315/html 2012.
- 84. **Пивинский, Ю. Е.** Об эффективности добавок высокодисперсного кремнезема в технологии высокоглиноземистых и корундовых керамобетонов. Часть 1 / Ю. Е. Пивинский, Павел В. Дякин // Новые огнеупоры. 2009. № 1. С. 32-38; № 3. С. 32-38.
- *Pivinskii, Yu. E.* Efficiency of adding very fine silica in high-alumina and corundum ceramic technology. Part 1 / *Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin* // Refractories and Industrial Ceramics. 2009. Vol. 50, № 1.— P. 43–48.
- *Pivinskii, Yu. E.* Efficiency of adding very fine silica in high-alumina and corundum ceramic technology. Part 2 / *Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin* // Refractories and Industrial Ceramics. 2009. Vol. 50, № 2. P. 121–126. ■

Получено 08.03.17 © Ю. Е. Пивинский, 2017 г.