

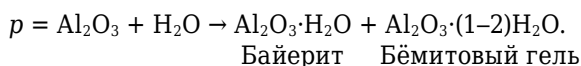
УДК 666.762.1:666.974.2

БЕСЦЕМЕНТНЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ БЕТОНЫ. Часть 5. БЦОБ на глиноземистых гидравлических вяжущих*

БЦОБ на основе глиноземистых гидравлических вяжущих по механизму твердения аналогичны НЦОБ и СНЦОБ. Для них характерны существенное упрочнение в интервале температур термообработки 200–300 °С и резкое разупрочнение в интервале 600–1000 °С. Введением в их состав кремнезоль или микрокремнезема можно не только уменьшить или устранить эффект разупрочнения, но и благодаря процессу мулитообразования повысить их прочность после обжига. По сравнению с НЦОБ БЦОБ на глиноземистых вяжущих характеризуются улучшенными термомеханическими свойствами. Приведена сопоставительная оценка БЦОБ на гидравлических вяжущих с другими видами огнеупорных бетонов.

Ключевые слова: низкоцементные (НЦОБ), сверхнизкоцементные (СНЦОБ) и бесцементные огнеупорные бетоны (БЦОБ), матричная система, глиноземистая связка (ГС), кремнезоль, микрокремнезем (МК), термомеханические свойства.

Недостатком большинства видов как НЦОБ, так и СНЦОБ, содержащих, как правило, микрокремнезем (МК), является его взаимодействие с СаО, содержащимся в ВГЦ. Это сопровождается образованием легкоплавких соединений — анортита и геленита с температурой плавления 1380–1450 °С [1–4]. Поэтому важным шагом в развитии технологий НЦОБ следует считать разработку БЦОБ с применением вяжущих гидратационного твердения на основе связки из *p*-глинозема [1–9]. Модификация *p*-глинозема, получаемая кратковременной термообработкой гиббсита при 600–900 °С, твердеет в контакте с водой в соответствии с реакцией



ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ПО ТЕХНОЛОГИИ И СВОЙСТВАМ. МАТРИЧНЫЕ СИСТЕМЫ

В качестве вяжущих на основе гидравлического *p*-глинозема наиболее известны связующие фирмы Almatiss марок Альфабонд 300 и Альфа-

бонд 500 [10–13]. Согласно [11] содержание в них Al_2O_3 составляет 91 и 84 % соответственно. Потери массы в них за счет удаления физически связанной воды в интервале 25–250 °С 2,9 и 6,0 %, а за счет химически связанной воды, удаляемой в интервале 250–1000 °С, 6,0 и 9,2 % соответственно. Таким образом, суммарное содержание связанной воды в этих видах глинозема может находиться в пределах 9–15 %. С учетом агломерированного состояния исходных порошков несмотря на наноразмерность индивидуальных частиц ($d \sim 20 \div 30$ нм) их медианный диаметр d_{50} , по разным данным, составляет 2,3–3,6 и 5,2–6,3 мкм для марок Альфабонд 300 и Альфабонд 500 соответственно. Согласно [12] глинозем Альфабонд 300 характеризуется удельной поверхностью частиц $S_{\text{уд}}$ 195 м²/г и истинной плотностью 2,72 г/см³. Ввиду гидратационного механизма твердения бетонов на глиноземе Альфабонд характерно резкое разупрочнение при термообработке. Однако температура деформации этих бетонов существенно выше, чем у НЦОБ и СНЦОБ сопоставимого состава. Огнеупорные бетоны на связке из *p*-глинозема являются промежуточными между НЦОБ и керамобетонами [4, 14–17].

Для бетонов на глиноземе Альфабонд характерно многократное уменьшение предела прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ при повышении температуры от 400 до 1000 °С [1, 11, 12]. Устранение этого недостатка достигается введением в бетон добавки микрокремнезема (МК), кремнезоль или ВГЦ. Очевидно, что огнеупорные бетоны на основе гидравлических разновидностей Al_2O_3 обладают как недостатками бетонов на ВГЦ (в частности, гидратационным

* Продолжение. Части 1–4 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 9 и 11 за 2019 г., № 1 и 3 за 2020 г.



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

разупрочнением или склонностью к разрывному разрушению при сушке), так и преимуществами керамобетонов (отсутствием в их составе легкоплавких соединений) [4, 14, 15]. При этом твердение бетонов как низкоцементных, так и на связке из *р*-глинозема, происходит по гидратационному механизму, т. е. сопровождается связыванием воды.

В публикации [11] приведены результаты исследований БЦОБ корундового состава с применением в качестве вяжущего 3 % глинозема Альфабонд 300 и Альфабонд 500. При сопоставимых основных показателях оказалось, что бетоны на глиноземе Альфабонд 500 после обжига при 1500 °С характеризовались высоким пределом прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ (147 против 121 МПа), но меньшей плотностью (3,06 и 3,13 г/см³) соответственно [11].

Все составы БЦОБ характеризуются исключительной полидисперсностью и многокомпонентным составом [16–19]. Поэтому, как предложено в данных [4, 20], их вполне обоснованно можно рассматривать как композиционные (гетерогенные) материалы. Исходные формовочные системы при их получении на макроуровне более удобно рассматривать как дисперсные бинарные системы, состоящие из двух компонентов или фаз: дисперсионной среды (ВКВС, вяжущей системы или суспензии высокодисперсных компонентов смеси) и дисперсной фазы (полидисперсного огнеупорного заполнителя). Исходя из этого, сформировавшийся огнеупорный бетон можно считать композиционным материалом, состоящим из матрицы (дисперсионной среды) и заполнителя. Условно допускается, что матрица обладает свойствами непрерывности, а заполнитель имеет границу раздела. При этом зерна заполнителей лишь ограниченно (с поверхности) взаимодействуют с вяжущей системой. Дисперсионная среда (вяжущая система), или матрица, условно принимается гомогенной. Она объединяет в единое целое многочисленные полидисперсные частицы заполнителя, что придает монолитность и заданную форму изделию или футеровке [4, 15, 20, 21]. Поэтому

становится очевидным исключительное влияние состава и свойств матричной системы БЦОБ на их характеристики. В конкретном случае в БЦОБ на гидравлическом вяжущем именно свойства матричной системы определяют основной их недостаток — разупрочнение в процессе первичной термообработки.

В соответствии с данными, изложенными в статье [12], была поставлена цель — изучение особенностей изменения свойств глинозема Альфабонд в процессе как термообработки (до 800 °С), так и обжига (до 1500 °С). В этой работе изучены образцы матричных систем БЦОБ, включающих как Альфабонд (с содержанием 10, 20 и 40 об. %, или от 7 до 31 мас. %), так и обожженный глинозем (корунд) с содержанием в пределах 60–90 %. При этом показатель дисперсности ($S_{уд}$) корунда в двух сериях опытов составлял 1,3 и 8,2 м²/г соответственно [12]. Объемная концентрация исходных высококонцентрированных суспензий как матричных систем БЦОБ равнялась 50 %, влажность в пределах 20,5–22,4 %. Образцы в виде цилиндров разных размеров формовали методом вибролитья с последующим их твердением (24 ч) в закрытом состоянии при 60 °С и относительной влажности 100 %, а затем сушили при 60 °С с выдержкой 24 ч. На рис. 1 показаны температурно-временные параметры удаления как свободной (несвязанной), так и химически связанной воды из образцов после их твердения; заштрихованная область охватывает интервал этих параметров в образцах всех составов как по содержанию глинозема Альфабонд (от 10 до 40 об. %), так и по его дисперсности.

Из рис. 1 следует, что основная часть свободной (физической или химически не связанной) воды удаляется как в процессе нагрева образцов до 120 °С (4 ч), так и при незначительной выдержке при этой температуре; при этом верхней кривой соответствуют показатели образцов с содержанием глинозема Альфабонд 10 %, нижней кривой — 40 %. В интервале I при 18-ч сушке образцов при 120 °С происходит удаление от 70 до 90 % свободной воды (в зависимости от содержания в образцах глинозема Альфабонд). В процессе последующего нагрева от 120 до 800 °С ($\tau = 6$ ч) удаляется химически связанная вода. Ее содержание составляет от 10 до 20 % от общей массы как свободной, так и связанной воды, содержащейся в материалах с указанными составами. Установлено [12], что при скорости нагрева образцов 2 °С/мин максимальные потери химически связанной воды (процесс дегидроксилирования) отмечаются в интервале 400–500 °С. В связи с этим по аналогии с НЦОБ БЦОБ на глиноземистой связке при ускоренной сушке могут подвергаться эффекту взрывного разрушения [1–4, 14].

На рис. 2, а, б показано влияние температуры термообработки (до 900 °С) и обжига (до 1500 °С) на общую пористость $P_{общ}$ образцов с разным

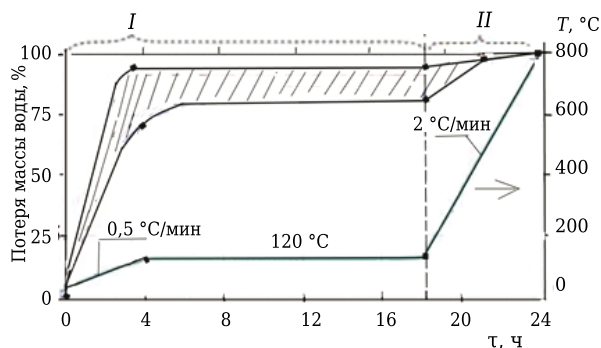


Рис. 1. Области относительной потери свободной (интервал I) и химически связанной воды (интервал II) в образцах матричной системы БЦОБ, содержащих от 10 до 40 об. % глинозема Альфабонд и 60–90 % обожженного глинозема разной дисперсности, от продолжительности τ и температуры нагрева T

содержанием глинозема Альфабонд (10–40 об. %) и глинозема пониженной и повышенной дисперсности. Видно, что исходные образцы (после твердения и сушки при 60 °С) характеризуются существенно различающейся $P_{\text{общ}}$ в зависимости от исходного состава. Если $P_{\text{общ}}$ образцов, содержащих глинозем пониженной дисперсности (см. рис. 2, а), находится в пределах 40–46 %, то у образцов с глиноземом повышенной дисперсности (см. рис. 2, б) $P_{\text{общ}}$ составляет 36–38 %. Заметный рост $P_{\text{общ}}$ образцов всех составов отмечается после их термообработки при 300 °С. Этой температуре, как видно из рис. 1, соответствует удаление свободной воды. У образцов, содержащих 10 и 20 % глинозема Альфабонд и высокодисперсный глинозем (см. рис. 2, б, кривые 1, 2), при всех температурах отмечаются близкие значения $P_{\text{общ}}$. У этих образцов максимальное увеличение $P_{\text{общ}}$ (до 47 %) отмечается при 900 °С, а в дальнейшем происходит постепенное ее уменьшение до 39 % при 1300 °С и до 16 % при 1500 °С. Соответствующие показатели $P_{\text{общ}}$ образцов с максимальным содержанием глинозема Альфабонд (40 %, см. рис. 2, б, кривая 3) при температурах обжига 1300–1500 °С существенно выше (на 5–8 %).

У образцов, содержащих глинозем пониженной дисперсности (см. рис. 2, а), отмечается существенно меньший эффект спекания или уменьшения $P_{\text{отк}}$. При этом видна разница показателей увеличения $P_{\text{отк}}$ в процессе термообработки (до 900 °С) у образцов с разным содер-

жанием глинозема Альфабонд. Если для кривых 1 и 2 (10 и 20 % связки) этот показатель составляет 3–4 %, то для кривой 3 (40 % связки) он равен 15 %. Для образцов этих составов даже при температурах обжига 1300 и 1500 °С характерно незначительное уменьшение $P_{\text{отк}}$. Так, если у образцов с содержанием глинозема Альфабонд 10 и 20 % (кривые 1, 2) при росте T от 1300 до 1500 °С $P_{\text{общ}}$ уменьшается на 2,0–2,5 %, то у аналогичных образцов с применением высокодисперсного глинозема — на 24 % (от 40 до 16 %, см. рис. 2, б). Вследствие этого минимальные значения пористости (после обжига при 1500 °С) образцов рассмотренных составов различаются почти в 3 раза (45 и 16 % соответственно).

Из рис. 2, в, г видно, что в образцах всех составов независимо от содержания в них глинозема Альфабонд и его дисперсности отмечается общая закономерность: максимальный рост прочности в интервале 300–500 °С и ее существенное снижение в интервале 700–900 °С. У образцов после термообработки при 300 °С отмечается 3-кратный рост прочности по сравнению с ее исходным значением несмотря на то, что пористость их при этом увеличивается (см. рис. 2, а, б).

Для образцов, содержащих высокодисперсный глинозем (см. рис. 2, г), до 500 °С характерна следующая закономерность: чем выше в них содержание глинозема Альфабонд, тем выше их прочность. Однако в интервале 800–1500 °С максимальной прочностью обладают образцы с ми-

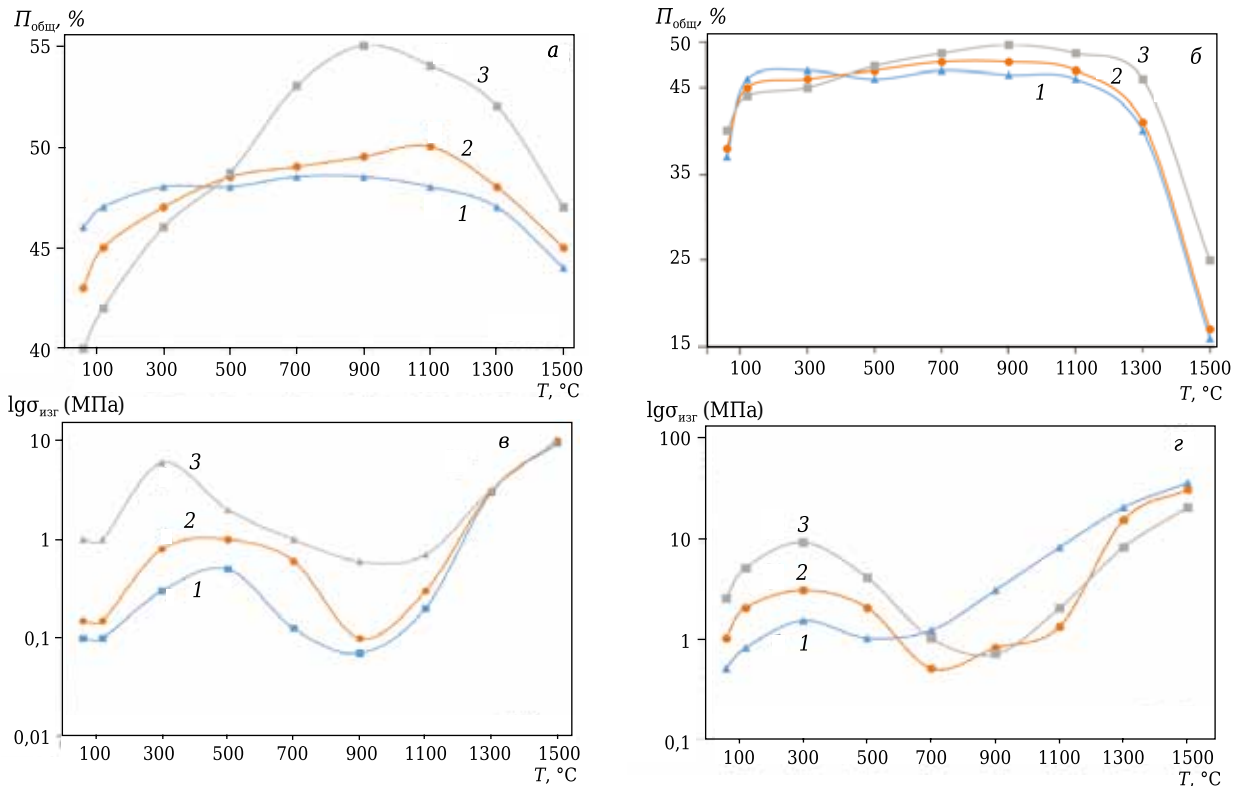


Рис. 2. Влияние T на $P_{\text{общ}}$ (а, б) и $\lg \sigma_{\text{изг}}$ (в, г) образцов на основе глинозема Альфабонд и глинозема пониженной дисперсности с $S_{\text{уд}} = 1,3 \text{ м}^2/\text{г}$ (а, в) и повышенной дисперсности с $S_{\text{уд}} = 8,2 \text{ м}^2/\text{г}$ (б, г). Содержание глинозема Альфабонд в образцах 10 (1), 20 (2) и 40 об. % (3)

нимальным (10 %-ным) содержанием глинозема Альфабонд (кривая 1). Для образцов этого же состава характерен минимальный (в 1,5 раза) показатель разупрочнения в интервале 300–500 °С (уменьшение $\sigma_{изг}$ от 1,5 до 1,0 МПа). Для образцов с содержанием 20 и 40 % глинозема Альфабонд этот показатель в интервалах 300–700 и 300–900 °С составляет 6 и 13 (уменьшение $\sigma_{изг}$ от 3 до 0,5 и от 9 до 0,7 МПа соответственно). У образцов, содержащих глинозем пониженной дисперсности (см. рис. 2, в), при всех температурах $\sigma_{изг}$ существенно ниже. Так, у образцов, соответствующих кривым 1 и 2, $\sigma_{изг}$ в 4–5 раз ниже, чем у аналогичных образцов (см. рис. 2, з). В значительной степени это обусловлено существенным различием их пористости (см. рис. 2, а, б). У образцов с содержанием 10, 20 и 40 % глинозема Альфабонд показатель разупрочнения

выше 900 °С составляет 4, 8 и 10 соответственно, а их $\sigma_{изг}$ после обжига при 1500 °С (9,5–10 МПа) в 2–3 раза ниже, чем у аналогичных образцов (см. рис. 2, з). Эти данные сопоставимы с аналогичной разницей их пористости (см. рис. 2, а, б).

Китайские исследователи [13] изучали свойства и структуру БЦОБ высокоглиноземистого состава с применением в качестве вяжущего гидравлического Al_2O_3 (НА) — Альфабонд 300. При этом бетоны с максимальным диаметром частиц ($D_{max} = 5$ мм) были получены из бокситового и андалузитового заполнителя (70 мас. %) и матричной системы (30 мас. %), в которой содержание (НА) варьировали в пределах 2–6 %. При этом матричная система характеризовалась постоянным содержанием (4 %) как МК ($d \leq 1$ мкм), так и высокодисперсного реактивного глинозема ($d_{50} = 1,2$ мкм). На рис. 3 показано

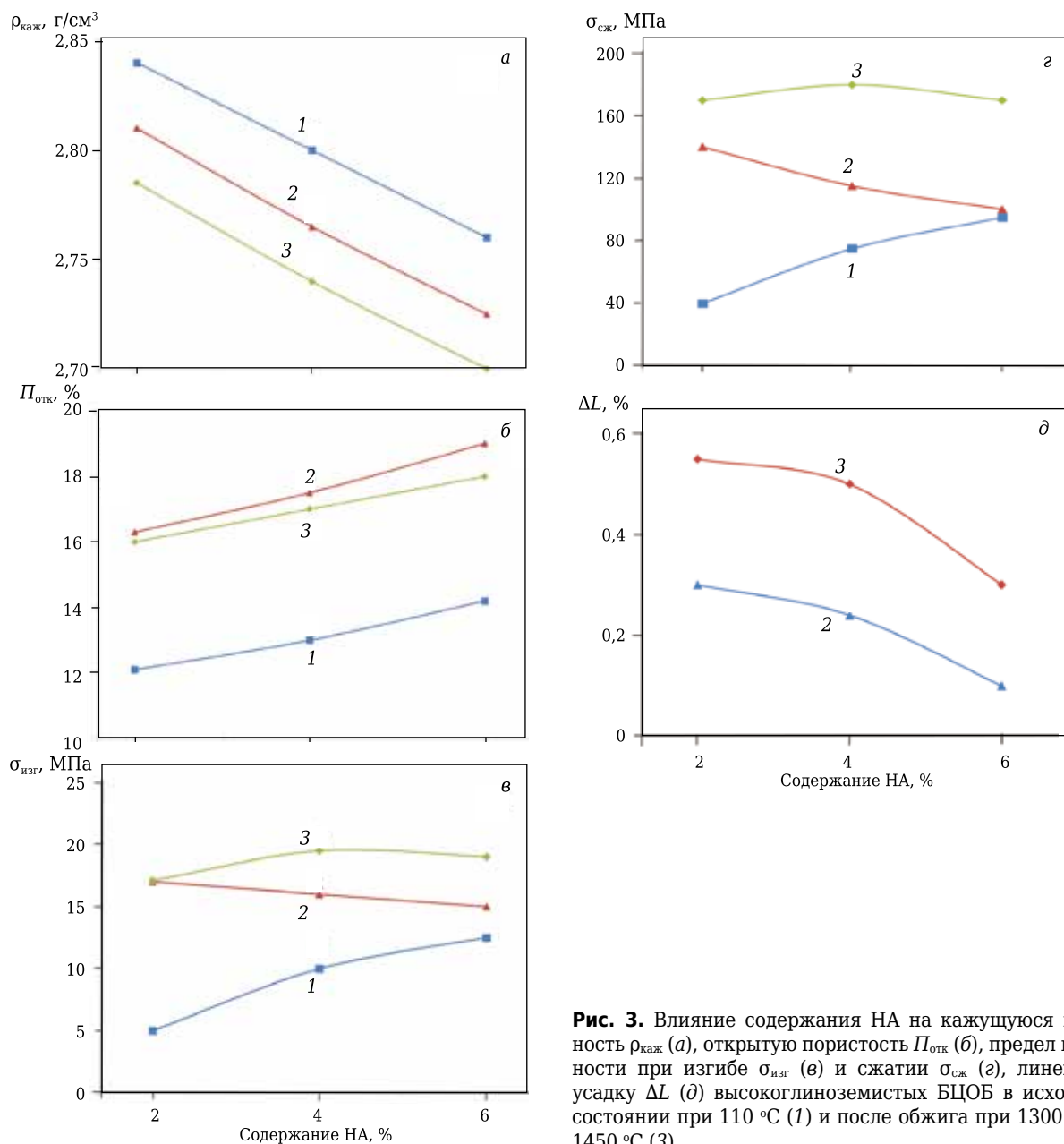


Рис. 3. Влияние содержания НА на кажущуюся плотность $\rho_{каж}$ (а), открытую пористость $P_{отк}$ (б), предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ (в) и сжатии $\sigma_{сж}$ (г), линейную усадку ΔL (д) высокоглиноземистых БЦОБ в исходном состоянии при 110 °С (1) и после обжига при 1300 (2) и 1450 °С (3)

влияние содержания НА на показатели БЦОБ в исходном состоянии и после обжига.

Как следует из рис. 3, а, для $\rho_{\text{каж}}$ бетонов как после сушки, так и после обжига (выдержка 3 ч) характерна прямолинейная зависимость. В соответствии с этим $P_{\text{отк}}$ с увеличением содержания связки повышается. При этом минимальными значениями $P_{\text{отк}}$ характеризуются бетоны всех составов в исходном состоянии (от 12 до 14 %). Соответствующие показатели $P_{\text{отк}}$ обожженных бетонов находятся в интервале 16–19 %; повышение пористости обусловлено дегидратацией вяжущего при термообработке [11, 12, 22].

Показатели как $\sigma_{\text{изг}}$, так и $\sigma_{\text{сж}}$ (см. рис. 3, в, г) исходных бетонов существенно (более чем в 2 раза) возрастают при увеличении содержания вяжущего от 2 до 4 %. Между тем у образцов бетона после обжига при 1300 °С при том же содержании вяжущего наблюдается заметное снижение как $\sigma_{\text{изг}}$, так и $\sigma_{\text{сж}}$. Следует отметить при этом, что при содержании вяжущего 6 % показатели $\sigma_{\text{сж}}$ на кривых 1 и 2 совпадают. При повышении температуры обжига до 1450 °С достигаются максимальные показатели $\sigma_{\text{изг}}$ и $\sigma_{\text{сж}}$; при этом влияние содержания связки практически нивелируется. Как следует из рис. 3, д, ΔL в процессе обжига с увеличением содержания вяжущего от 2 до 4 % уменьшается в 3 и 2 раза соответственно. Можно предположить, что эта особенность обусловлена более интенсивным процессом образования вторичного муллита, сопровождаемого эффектом роста [21] бетонов с повышенным содержанием гидравлического глинозема.

ЭФФЕКТ РАЗУПРОЧНЕНИЯ И СОПОСТАВИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА С ДРУГИМИ ОГНЕУПОРНЫМИ БЕТОНАМИ

Известно, что важным фактором в технологии изготовления бетонной футеровки и предварительно отформованных бетонных изделий является их исходная прочность как при распалубке, так и после сушки [2–6]. Из сопоставительных данных по $\sigma_{\text{изг}}$ разных видов огнеупорных бетонов [18] следует, что для БЦОБ на гидравлическом глиноземе их $\sigma_{\text{изг}}$ после выдержки при 50 °С и сушке при 110 °С составляет 1,8 и 4,0 МПа соответственно. Эти показатели ниже, чем у НЦОБ, но выше, чем у БЦОБ на кремнезольной связке. На рис. 4 в виде гистограмм показана сопоставительная оценка влияния термообработки в интервале 110–1000 °С на $P_{\text{отк}}$ и $\sigma_{\text{изг}}$ образцов бетонов высокоглиноземистого состава на глиноземистой связке (ГС) с аналогичными показателями бетонов на других вяжущих (ВГЦ, кремнезоль, коллоидный глинозем).

Из рис. 4, а следует, что в исходном состоянии (сушка при 110 °С) бетоны на ГС характеризуются достаточно низкой $P_{\text{отк}}$ (8 %) и достаточно высоким $\sigma_{\text{изг}}$ (4 МПа). По этим показателям

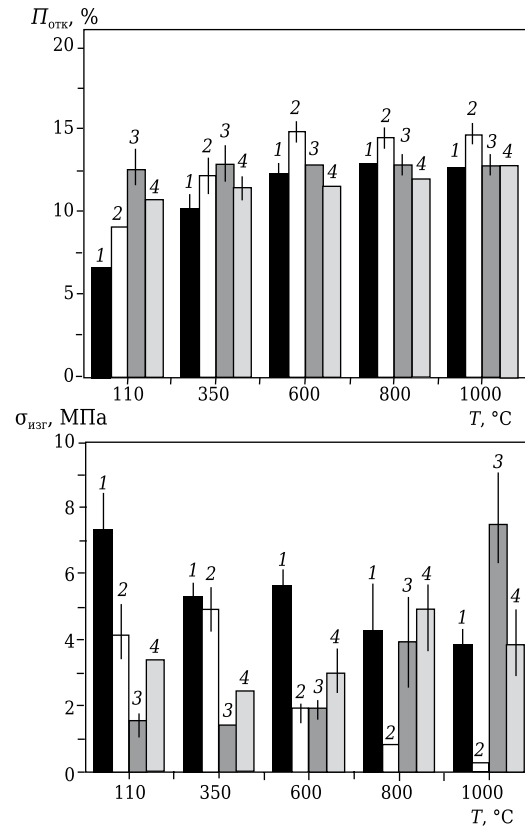


Рис. 4. Влияние T на $P_{\text{отк}}$ (а) и $\sigma_{\text{изг}}$ (б) высокоглиноземистых бетонов, полученных с применением 4 % разных вяжущих: 1 — ВГЦ; 2 — ГС; 3 — кремнезоль; 4 — коллоидный глинозем

бетоны на ГС уступают бетонам на ВГЦ, но существенно превосходят аналогичные БЦОБ на зольных связках. Выше 350 °С бетоны на ГС несмотря на существенный рост $P_{\text{отк}}$ (от 8 до 12 %) характеризуются заметным (на 20 %) увеличением $\sigma_{\text{изг}}$. Максимальное значение $P_{\text{отк}}$ бетонов на ГС (14,5 %) отмечается после термообработки при 600 °С. Превышение этой температуры при незначительном уменьшении $P_{\text{отк}}$ (на 0,5 %) сопровождается резким снижением $\sigma_{\text{изг}}$ до 1,0 и 0,3 МПа после 800 и 1000 °С соответственно (см. рис. 4, б). Несмотря на небольшую разницу в пористости (до 2 %) после повышенных температур термообработки, $\sigma_{\text{изг}}$ бетонов на ГС намного меньше, чем у бетонов других составов.

С учетом показателей $P_{\text{отк}}$ и $\sigma_{\text{изг}}$ (см. рис. 4) на рис. 5 показана их зависимость от температуры термообработки бетонов на ГС. Видно, что $P_{\text{отк}}$ бетона существенно повышается (от 8,0 до 14,5 %) только до 600 °С, а затем при повышении температуры до 1000 °С снижается только на 0,5 %. Между тем именно в интервале 600–1000 °С, характеризующем начальную стадию спекания, отмечается максимальная степень разупрочнения от 1,8 до 0,3 МПа (в 6 раз). В предшествующем интервале 350–600 °С при увеличении $P_{\text{отк}}$ на 2,5 % $\sigma_{\text{изг}}$ уменьшается менее чем в 3 раза (от 4,8 до 1,8 МПа). Из этих данных очевидно, что

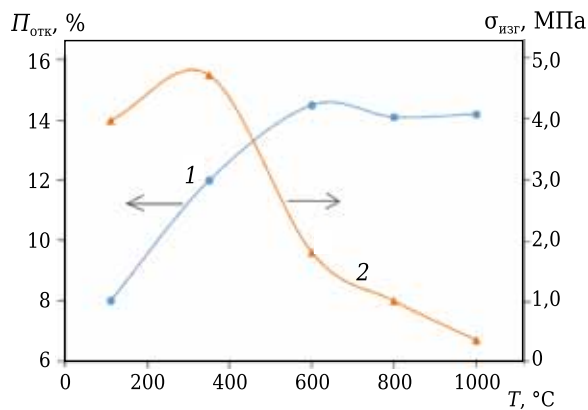


Рис. 5. Влияние T на $P_{отк}$ (1) и $\sigma_{изг}$ (2) высокоглиноземистых бетонов с 4 % ГС

причиной снижения $\sigma_{изг}$ бетонов в интервале 350–1000 °C не является их пористость. Как показано в статье [12], эффект разупрочнения в этом интервале температур происходит вследствие структурных изменений материала за счет процесса дегидроксилирования. Из рентгенограмм видно, что образовавшийся выше 200 °C бёмитовый гель после термообработки выше 500 °C переходит в низкотемпературную форму $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [9, 12, 22]. Как следует из рис. 5, именно в интервале 500–1000 °C отмечается 10-кратное снижение $\sigma_{изг}$ (от 3 до 0,3 МПа). Между тем увеличение $P_{отк}$ при этом незначительное (от 12 до 14,5 %).

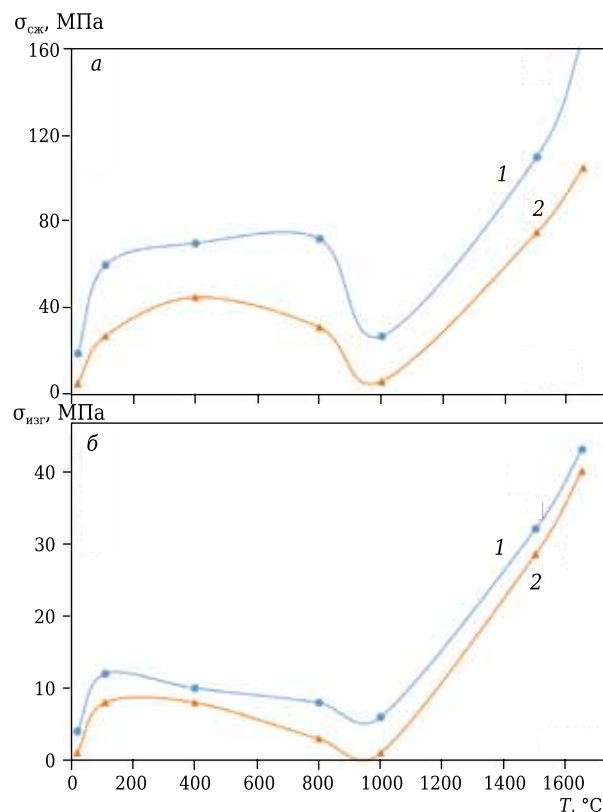


Рис. 6. Влияние T НЦОБ (1) и БЦОБ на ГС (2) на их $\sigma_{сж}$ (а) и $\sigma_{изг}$ (б). Выдержка при 20 и 110 °C 24 ч, при остальных температурах 5 ч

Аномальный характер этого эффекта разупрочнения следует также из того, что у аналогичных по механизму твердения НЦОБ, как следует из рис. 4, в интервале 110–1000 °C $P_{отк}$ увеличивается в 2 раза (от 6,5 до 13 %), но $\sigma_{изг}$ уменьшается менее чем в 2 раза (от 7,2 до 4,0 МПа). С учетом того, что в технологии БЦОБ рассматриваемого состава реализуется гидратационный механизм твердения, представляет интерес сопоставление прочности БЦОБ и аналогичных НЦОБ в этом интервале температур.

В статье [23] приведены сопоставительные исследования двух видов корундовых саморастекающихся бетонов, содержащих 70 % полифракционного табулярного глинозема с $D_{max} = 6$ мм и 30 % матричной системы из разных видов высокодисперсного Al_2O_3 (<45 мкм). Разница между двумя бетонами состояла в том, что для НЦОБ в качестве вяжущего использовали глиноземистый цемент СА-14 М (5 %), а для БЦОБ — Альфабонд 300 (3 %). Равными принимались как добавки диспергирующих глиноземов (1 %), так и влажность (4,9 %). Согласно табличным данным, приведенным в статье [23], на рис. 6 сопоставлены показатели $\sigma_{сж}$ и $\sigma_{изг}$ исследуемых бетонов в зависимости от температуры их термообработки и обжига.

Из показанных на рис. 6 данных очевиден гидратационный характер твердения БЦОБ на глиноземе Альфабонд. Это следует из того, что характер зависимости показателей прочности образцов БЦОБ от температуры обжига такой же, как у НЦОБ. Как у НЦОБ (кривые 1), так и у БЦОБ (кривые 2) наблюдается значительный рост прочности после сушки при 110 °C (выдержка 24 ч) по сравнению с образцами бетонов после сушки при 20 °C. Дальнейший рост T вплоть до 1000 °C сопровождается значительным уменьшением $\sigma_{изг}$ (см. рис. 6, б); значительное снижение $\sigma_{сж}$ происходит в интервале 800–1000 °C. При этом минимальные значения как $\sigma_{изг}$, так и $\sigma_{сж}$ сопоставляемых бетонов достигаются после термообработки при 1000 °C и объясняются тем, что в этом интервале температур достигается окончательная дегидратация матричной системы, а процесс ее спекания еще не проявляется. Следует отметить, что показанный на рис. 6, б (кривая 2) характер зависимости $\sigma_{изг}$ бетонов на ГС от T подобен аналогичной зависимости их матричных систем, что следует из рис. 2, г. У них, как и у бетонов, отмечаются существенный рост $\sigma_{изг}$ после термообработки при 200–300 °C и резкое снижение $\sigma_{изг}$ при 800–1000 °C.

Для огнеупорных бетонов с подобным характером зависимости прочностных свойств целесообразно ввести показатель разупрочнения K_p , определяемый как $K_p = \sigma_{исх}/\sigma_{min}$, где $\sigma_{исх}$ — показатель $\sigma_{сж}$ или $\sigma_{изг}$ исходного (высушенного при 100–110 °C) бетона; σ_{min} — минимальное значение $\sigma_{сж}$ или $\sigma_{изг}$ в изученном интервале

Показатели разупрочнения НЦОБ и БЦОБ в интервале 110–1000 °С

Показатель	НЦОБ		БЦОБ	
	σ , МПа	K_p	σ , МПа	K_p
$\sigma_{сж}$ 110 °С	60	2,2	27	4,5
$\sigma_{сж}$ 1000 °С	27		6	
$\sigma_{изг}$ 110 °С	12	2,0	8	8,0
$\sigma_{изг}$ 1000 °С	6		1	

температур (по рис. 6 при 110 и 1000 °С соответственно). Таким образом, K_p характеризует кратность снижения прочности в указанном интервале температур. В таблице приведены значения прочности, соответствующие температурам термообработки НЦОБ и БЦОБ 110 и 1000 °С, и рассчитанные из этих значений показатели их разупрочнения K_p . Видно, что у НЦОБ K_p значительно ниже, чем у БЦОБ на ГС. Такое разупрочнение огнеупорных бетонов на ГС является их значительным недостатком, поскольку многие бетонные монолитные футеровки перед эксплуатацией разогревают до 900–1100 °С (например, в желобах доменных печей) [4, 15, 21]. Следует отметить при этом, что некоторое уменьшение этого негативного эффекта может быть достигнуто введением в состав бетонов 3–5 % МК, способствующего низкотемпературному муллитобразованию и упрочнению материала [16, 17]. К недостаткам НЦОБ следует отнести также их старение при повышенной относительной влажности в процессе хранения [23].

По табличным данным статьи [23] на рис. 7 показана взаимосвязь соотношения $\sigma_{сж}/\sigma_{изг}$ как НЦОБ, так и БЦОБ. Видно, что сравниваемые огнеупорные бетоны характеризуются аналогичной зависимостью соотношения $\sigma_{сж}/\sigma_{изг} = f(T)$. Максимальные значения показателей ($K_p = 8 \div 10$) наблюдаются в интервале 600–1000 °С, который соответствует наиболее значимому разупрочнению материала. Отсюда следует вывод: показатели $\sigma_{изг}$ более чувствительны, чем показатели $\sigma_{сж}$, к разупрочнению бетонов за счет их дегидратации. Так, если у БЦОБ при повышении температуры от 110 до 800 °С $\sigma_{сж}$ несколько возрастает (от 27 до 30 МПа), то $\sigma_{изг}$ уменьшается от 8 до 3 МПа (в 2,7 раза). Аналогичная зависимость и у НЦОБ в этом интервале температур: $\sigma_{сж}$ увеличивается от 60 до 71 МПа, а $\sigma_{изг}$ снижается от 12 до 8 МПа. Как у исходных бетонов (после сушки при 110 °С), так и у бетонов после обжига при 1500 и 1650 °С с полностью сформировавшейся структурой значения $\sigma_{сж}$ только в 3–4 раза выше значений $\sigma_{изг}$.

Следует отметить, что показатель K_p сильно зависит не только от «теплового прошлого», но и от состава матричной системы, крупности заполнителя и метода формования. Из вышерассмотренных данных очевидно, что показатели $\sigma_{изг}$ более чувствительны к эффекту разупрочнения

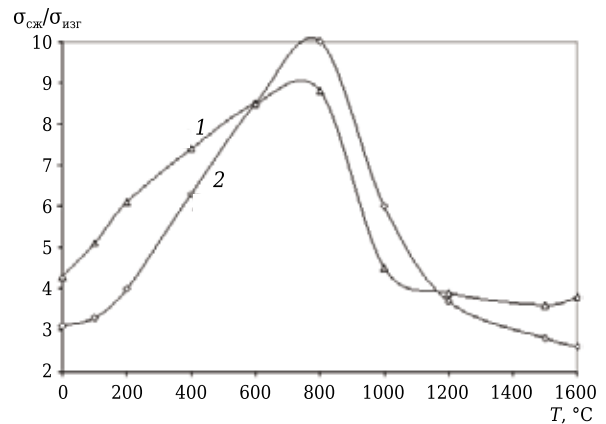


Рис. 7. Зависимость $\sigma_{сж}/\sigma_{изг}$ НЦОБ (1) и БЦОБ (2) от T

бетонов вследствие их дегидратации. С учетом дегидратации БЦОБ на глиноземе Альфабонд в процессе термообработки необходимо проведение длительного и четко регламентированного режима разогрева огнеупорных бетонов или изделий из них. Структурообразование бетонов и рост прочности после формования (укладки) с применением связующих определяются гидратацией низкотемпературных форм глинозема, из которых они состоят, с образованием бёмита, т. е. переходом части свободной воды в связанное состояние. Судя по данным ультразвуковых исследований [23], срок схватывания бетонов, содержащих Альфабонд, намного выше, чем у НЦОБ, и находится в пределах 200–350 мин. Оптимальное содержание связующего обычно составляет 3–4 %.

ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ СМЕШАННЫХ ВЯЖУЩИХ

Известны примеры применения вяжущих смешанного состава, применяемых для устранения или уменьшения эффекта разупрочнения БЦОБ на глиноземистых вяжущих [2, 5–8, 13, 24]. В частности, весьма эффективно применение добавок кремнезольей, что, по данным [24], следует из рис. 8. Видно, что корундовые БЦОБ с комплексным составом вяжущего (кремнезоль и Альфабонд) характеризуются резким ростом $\sigma_{изг}$ в интервале 750–1250 °С [24]. При максимальной температуре обжига (1500 °С) их $\sigma_{изг}$ (42 МПа) более чем в 2 раза выше, чем у НЦОБ, и заметно выше, чем у БЦОБ на кремнезольном вяжущем. При этом до 1000 °С не отмечается характерного для БЦОБ на глиноземистом вяжущем эффекта разупрочнения. В этой же работе показано, что БЦОБ на композиционном вяжущем (Альфабонд + кремнезоль) после обжига при 1300 и 1450 °С характеризуются меньшей пористостью, а также большей горячей прочностью при изгибе в интервале 1150–1450 °С, чем НЦОБ. Так, при 1300 °С разница в $\sigma_{изг}$ достигает 50 % [24].

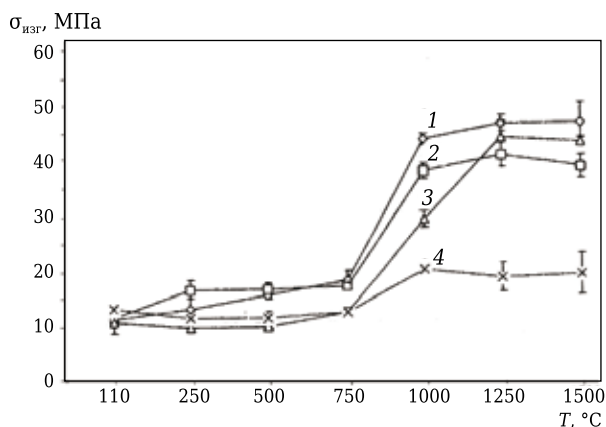


Рис. 8. Влияние T на $\sigma_{изг}$ образцов корундовых бетонов на разных вяжущих: 1 — кремнезоль (7,5 %); 2 — то же с добавкой 3 % МК; 3 — комбинированные (5 % кремнезоль + 3 % глинозема Альфабонд); 4 — ВГЦ (3 %)

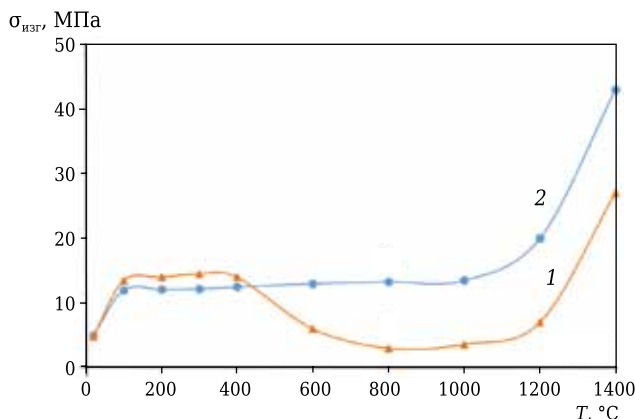


Рис. 9. Влияние температуры предварительной термообработки T на $\sigma_{изг}$ высокоглиноземистых бетонов: 1 — бетон на глиноземе Альфабонд; 2 — то же, с добавкой МК

Весьма эффективным для БЦОБ рассматриваемого типа является введение в состав их матричных систем МК. Так, на рис. 9, по данным [4, с. 460], показаны сопоставительные зависимости $\sigma_{изг}$ высокоглиноземистых БЦОБ разного состава от температуры предварительной термообработки. Видно, что для бетонов на глиноземе Альфабонд характерно практически 3-кратное уменьшение $\sigma_{изг}$ в интервале 400–1000 °C. У такого же бетона с оптимальным содержанием МК (~ 8 %) в этом же интервале отмечается плавный рост $\sigma_{изг}$. Характерно при этом, что и в интервале 1200–1400 °C $\sigma_{изг}$ бетона существенно выше (в 2 раза). Достигается это благодаря тому, что в бетонах этого состава успешно реализуется процесс муллитобразования [4, 15, 17, 21].

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Важным преимуществом огнеупорных бетонов на ГС по сравнению с аналогичными НЦОБ являются улучшенные термомеханические свойства, в частности высокотемпературная прочность [1–6, 25]. Этот аспект основательно изучен нор-

вежскими исследователями фирмы Elkem [25]. Были проанализированы образцы бетонов, полученных на основе заполнителей электрокорунда с $D_{max} = 4$ мм и матричной системы, состоящей из дисперсного глинозема с $d_{50} = 5$ мкм, 8 % МК повышенной чистоты (98 % SiO_2), гидравлического глинозема Альфабонд 200. В ряде случаев в качестве ускорителя схватывания вводили незначительные добавки ВГЦ (до 0,2 % по CaO).

Для исследования высокотемпературного $\sigma_{изг}$ была применена установка, оборудованная камерой предварительного нагрева и позволяющая одновременно нагревать до температуры испытания (1400, 1500 °C) десять образцов. Показатели высокотемпературного $\sigma_{изг}$ образцов оценивали как при достижении заданной температуры (нагрев со скоростью 300 °C/ч), так и при разной изотермической выдержке (вплоть до 24 ч). При изучении образцов, содержащих 5 % гидравлического глинозема и 8 % МК, было установлено (рис. 10), что $\sigma_{изг}$ при 1400 °C определяется преимущественно содержанием в бетоне муллита.

Если в начальный период (начало выдержки τ) содержание муллита весьма незначительно (~ 3 %), то и $\sigma_{изг}$ не превышает 5 МПа. Резкий рост как содержания муллита, так и $\sigma_{изг}$ отмечается при увеличении τ до 8 ч. Это обусловлено процессом активного муллитообразования матричной системы бетона за счет взаимодействия как гидравлического (Альфабонд), так и дисперсного глинозема с высокодисперсным МК. При увеличении τ до 24 ч содержание муллита в бетоне повышается до 13 %, а $\sigma_{изг}$ достигает 16 МПа [25].

Существенно влияет на высокотемпературный $\sigma_{изг}$ содержание в бетоне гидравлического глинозема (Альфабонд), что следует из рис. 11. Максимальными показателями $\sigma_{изг}$ при всех значениях τ характеризуются бетоны с минимальным содержанием глинозема Альфабонд (1 %). При этом следует отметить, что при незначительных

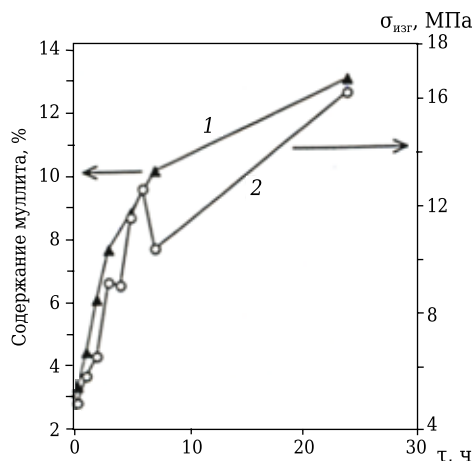


Рис. 10. Влияние τ при 1400 °C на содержание муллита (1) и $\sigma_{изг}$ бетона (2), содержащего 5 % гидравлического глинозема

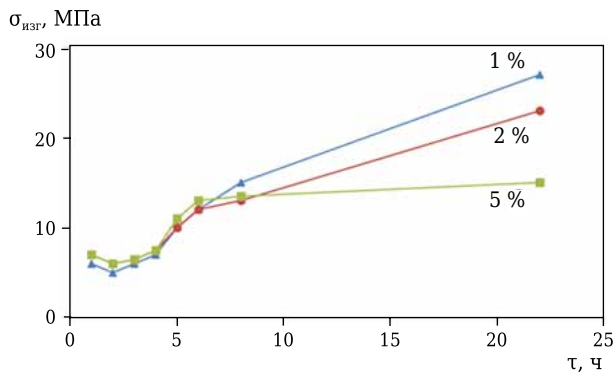


Рис. 11. Влияние τ при 1400 °С на высокотемпературный $\sigma_{изг}$ бетона с разным содержанием гидравлического глинозема (указано на кривых, %)

значениях τ (< 5 ч) разница в показателях $\sigma_{изг}$ бетонов с разным содержанием глинозема Альфабонд практически отсутствует. Однако в дальнейшем эта разница увеличивается и при $\tau = 22$ ч существенно возрастает у бетона с 5 % глинозема Альфабонд. При этом значение $\sigma_{изг}$ почти в 2 раза ниже, чем у бетона с 1 % глинозема Альфабонд.

На рис. 12 показано влияние τ при 1500 и 1400 °С на $\sigma_{изг}$ бетонов разного состава. Видно, что при температуре испытаний 1500 °С максимальное значение $\sigma_{изг}$ (~ 25 МПа) отмечается уже при $\tau = 2$ ч, а при максимальном значении τ (24 ч) уменьшается до 20 МПа. При пониженной температуре (1400 °С) в области низких значений τ (< 6 ч) значения $\sigma_{изг}$ не превышают 10 МПа, а при максимальном τ достигают 26 МПа.

В публикации исследователей фирмы Almatiss [11] приведены сопоставительные данные основных характеристик шпинельных бетонов (Al_2O_3 92,4–93,0 %, MgO 6,4 %) с разным составом вяжущего (2,5 % ВГЦ и 3,0 % глинозема Альфабонд 500). После обжига при 1500 °С бетоны характеризовались сопоставимыми показателями $\sigma_{изг}$ и $\sigma_{сж}$ (42–43 и 260–265 МПа соответственно) и $P_{отк}$ (16,5–17,4 %), а также разной температурой деформации под нагрузкой. У БЦОБ на глиноземе Альфабонд 500 показатели деформации (0,5 и 1,0 %) оказались на 40 и 55 °С выше, чем у СНЦОБ (1640 и 1700 °С соответственно) [11].

В отличие от рассматриваемых в настоящей статье БЦОБ на связке из p -глинозема, известных еще с 80-х годов прошлого века [1], за рубежом были разработаны и изучены бесцементные корундовые бетоны, матричной системой которых служили суспензии высокодисперсного обожженного глинозема в α -форме [26, 27]. Принимая во внимание их состав, технологию и структуру, эти системы можно рассматривать как разновидность керамобетонов [4, 14, 15, 21, 28]. Полученные БЦОБ характеризуются по сравнению с аналогичными НЦОБ улучшенными термомеханическими свойствами [26, 29, 30], что следует из рис. 13.

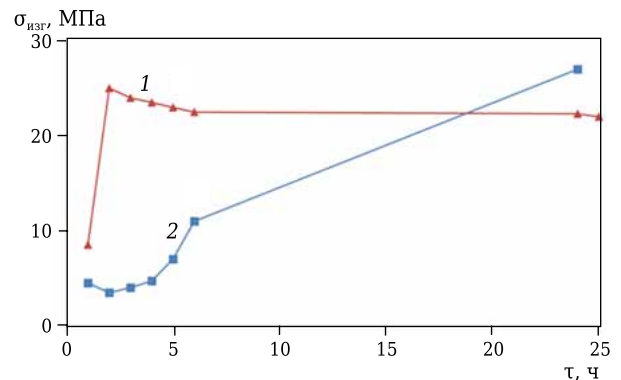


Рис. 12. Зависимость высокотемпературного $\sigma_{изг}$ бетона, содержащего 0,5 % глинозема Альфабонд и 0,5 % ВГЦ (0,08 % CaO), от τ при 1500 (1) и 1400 °С (2)

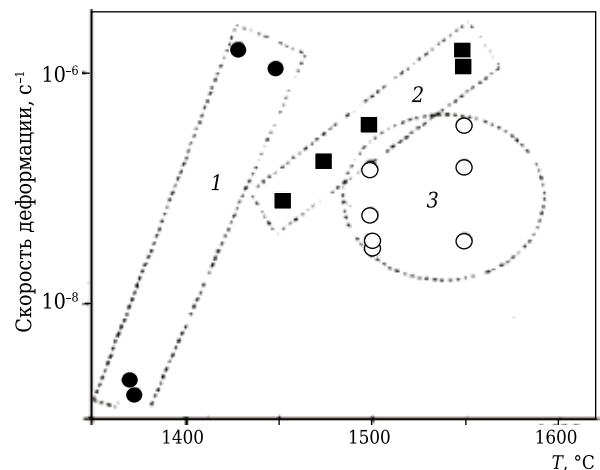


Рис. 13. Зависимость скорости деформации при испытании на крип (ползучесть) корундовых бетонов от T : 1 — СНЦОБ; 2 — БЦОБ на основе гидравлической p -формы Al_2O_3 ; 3 — БЦОБ с матричной системой из высокодисперсного α -глинозема

Максимальную скорость деформации при крипе (минимальную устойчивость к деформации) обнаруживают СНЦОБ (см. рис. 13, область 1), а минимальную — БЦОБ корундового состава (область 3) с матричной системой из высокодисперсного α -глинозема, являющиеся аналогом корундовых керамобетонов [21, 31–33]. Равная скорость деформации последних отмечается при температурах на 100–150 °С выше, чем у НЦОБ (см. рис. 13, область 1). БЦОБ на основе гидравлической p -формы Al_2O_3 занимают промежуточное положение (см. рис. 13, область 2). Их устойчивость к деформации существенно выше, чем у аналогичных СНЦОБ, для которых даже при содержании всего 0,5–1,0 % CaO характерна пониженная металлоустойчивость по сравнению с БЦОБ аналогичного состава [2–4, 11, 19]. При этом ухудшение их термомеханических и эксплуатационных характеристик обусловлено образованием относительно легкоплавких соединений, содержащих CaO (например, геленита).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

БЦОБ на глиноземистых гидравлических вяжущих характеризуются как недостатками НЦОБ и СНЦОБ (в частности, гидратационным разупрочнением или склонностью к разрывному разрушению при сушке), так и преимуществами керамобетонов (в частности, отсутствием в их составе легкоплавких соединений). По сравнению с НЦОБ БЦОБ отличаются улучшенными термомеханическими свойствами. БЦОБ по сравнению

с НЦОБ характеризуются повышенным показателем разупрочнения в интервале 600–1000 °С. Введением в состав бетонов кремнезелей или микрокремнезема можно не только устранить этот недостаток, но и благодаря процессу мулитообразования повысить прочность бетонов после обжига. Приведена сопоставительная оценка бетонов на гидравлических вяжущих с другими видами огнеупорных бетонов.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. **Pivinskii, Yu. E.** Refractory concretes of new generation. Cement free concretes / Yu. E. Pivinskii, M. A. Trubitsyn // Refractories. — 1990. — Vol. 31, № 7. — P. 435–440.
2. **Пивинский, Ю. Е.** Огнеупорные бетоны нового поколения. Бесцементные бетоны / Ю. Е. Пивинский, М. А. Трубицын // Огнеупоры. — 1990. — № 8. — С. 6–16.
3. **Luz A. P.** Refractory castable engineering / A. P. Luz, M. A. J. Bräulio, V. C. Pandolfelli. — Goller Verlag GmbH, Baden-Baden, Germany, 2015. — 734 p.
4. **Banerjee, S.** Monolithic refractories: a comprehensive handbook. World Scientific / The American Ceramic Society : Singapore, 1998.
5. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 668 с.
6. **Nouri-Khezrabad, M.** Nano-bonded refractory castables / M. Nouri-Khezrabad, M. A. Bräulio, V. C. Pandolfelli [et al.] // Ceram. Int. — 2013. — Vol. 39. — P. 3479–3497.
7. **Sarkar, R.** Nanotechnology in refractory castables — an overview / R. Sarkar // Refractories World Forum. — 2018. — Vol. 10, № 1. — P. 22–31.
8. **Parr, Chr.** A review of bond systems for monolithic castable refractories / Chr. Parr, J. M. Auvray, M. Szeplidy [et al.] // Refractories World Forum. — 2015. — Vol. 7, № 2. — P. 62–72.
9. **Hongo, Y.** P-alumina bonded castable refractories / Y. Hongo // Taikabutsu Overseas. — 1988. — Vol. 9, № 1. — P. 35–38.
10. **Ma, W.** Mechanisms of reaction of hydratable aluminas / W. Ma, P. W. Brown // J. Am. Ceram. Soc. — 1999. — Vol. 82, № 2. — P. 453–456.
11. **New Almatix Alphabond 300 global product data sheet.** GP-RCP/015/R04/1207/MSDS 834, 2004.
12. **Racher, Raymond P.** Improvements in workability behavior of calcium-free hydratable alumina binders / Raymond P. Racher, Rainer Kocke-Lorenz, Gunter Buchel [et al.] // Proceeding of the UNITECR'05, 2005, American Ceramic Society, Orlando. — P. 402–407.
13. **Salomão, R.** Hydratable alumina-bonded suspensions. Evolution of microstructure and physical properties during first heating / R. Salomão, M. A. Kawamura, A. D. V. Souza, J. Sakihama // Interceram Refractories Manual. — 2017. — P. 28–37.
14. **Zhang, Ju.** Microstructure and properties of hydratable alumina bonded bauxite-andalusite based castables / Ju Zhang, Quanli Jia, Shuai Yan [et al.] // Ceram. Int. — 2016. — № 42. — P. 310–316.

15. **Pivinskii, Yu. E.** Cement-free refractory concretes. Part 1. General information. HCBs and ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 5. — P. 430–438.
16. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 1. Общие сведения ВКВС и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2019. — № 9. — С. 14–24.
17. **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. Gorokhovskii // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 6. — P. 566–573.
18. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 2. Высокоглиноземистые и корундовые керамобетоны / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Е. М. Гришпун, А. М. Гороховский // Новые огнеупоры. — 2019. — № 11. — С. 39–48.
19. **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.
20. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 4. Огнеупорные бетоны на кремнезольных связующих / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2020. — № 3. — С. 20–29.
21. **Bräulio, M. A.** Colloidal alumina as a refractory binder / M. A. Bräulio, C. Tontrup, J. Medeiros, V. C. Pandolfelli // In Proceedings of 35th Alajar Congress, Lima, Peru, 2000. — P. 1–10.
22. **Lorenz, R.** Improved workability of calcia free alumina binder alphabond for non-cement castables / R. Lorenz, G. Buchel, A. Buhr [et al.] // In Proceedings of the 47th International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany. — 2004. — P. 67–71.
23. **Pivinskii, Yu. E.** A study of components of the binding (matrix) system of new refractory concretes. Part 1. Components and general characteristics of binding systems / Yu. E. Pivinskii, V. Yu. Belousova // Refract. Ind. Ceram. — 1999. — Vol. 40, № 11. — P. 548–552.
24. **Пивинский, Ю. Е.** Исследование компонентов вяжущей (матричной) системы новых огнеупорных бетонов. Часть 1. Составы и общая характеристика вяжущей системы / Ю. Е. Пивинский, В. Ю. Белоусова // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 12. — С. 25–29.
25. **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.

22. **Кайнарский, И. С.** Корундовые огнеупоры и керамика / И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева, И. Г. Орлова. — М. : Металлургия, 1981. — 161 с.

23. **Бюхель, Г.** Характер старения бетонов, содержащих альфабонд и алюмокальциевый цемент / Г. Бюхель, И. Штиннессен, Д. Гуриш [и др.] // Новые огнеупоры. — 2007. — № 3. — С. 127–133.

24. **Ismael, M. R.** Thermo-mechanical properties of colloidal silica containing castables / M. R. Ismael, P. Bonadia, V. C. Pandolfelli // Refractories Applications and News. — 2010. — Vol. 15, № 1. — P. 19–23.

25. **Myhre, B.** Alumina based castables with very low contents of hydraulic compound. Part II. Strength and high-temperature reactions of no-cement castables with hydraulic alumina and microsilica / B. Myhre, K. Sunde // Proc. UNITECR 95, Kyoto, Japan. — 1995, Part II. — P. 317–324.

26. **Studart, A. R.** The termomechanical behavior of zero-cement, high-alumina castables / A. R. Studart, V. C. Pandolfelli // Am. Ceram. Soc. Bull. — 2000. — Vol. 79, № 10. — P. 53–60.

27. **Pivinskii, Yu. E.** Ceramic castables stage in the evaluation of flow-cement refractory concretes. Part 1 / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2000. — Vol. 41, № 1/2. — P. 3–7.

Пивинский, Ю. Е. Керамобетоны — заключительный этап эволюции низкоцементных огнеупорных бетонов. Часть 1 / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 1. — С. 11–15.

28. **Pivinskii, Yu. E.** Fundamentals of the technology of ceramconcrete / Yu. E. Pivinskii // Refractories. — 1978. — Vol. 19, № 1/2. — P. 102–111.

Пивинский, Ю. Е. Основы технологии керамобетонов / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1978. — № 2. — С. 34–42.

29. **Pivinskii, Yu. E.** A new generation unshaped refractories / Yu. E. Pivinskii, O. G. Us'yarov // Refract. Ind. Ceram. — 2006. — Vol. 47, № 1. — P. 30–36.

Пивинский, Ю. Е. Неформованные огнеупоры нового поколения / Ю. Е. Пивинский, О. Г. Усъяров // Новые огнеупоры. — 2006. — № 1. — С. 35–41.

30. **Zhong, W.** Effect of hydratable alumina binder on the creep behavior of cement free high alumina refractory castables / W. Zhong, R. Hubner, N. Rodrigues, V. C. Pandolfelli // UNITECR 97 Congress : proceedings. — Vol. 3. — P. 1337–1346.

31. **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 // Refract. Ind. Ceram. — 2010. — Vol. 51, № 1. — P. 25–31.

Пивинский, Ю. Е. Получение и свойства корундовых ВКВС и керамобетонов. Часть 1. Смешанные ВКВС в системе электрокорунд – высокодисперсное кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 1. — С. 28–36.

32. **Pivinskii, Yu. E.** Preparation and properties of corundum HCBS and ceramic concretes. Part 2. Composition and properties of compacted ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2010. — Vol. 51, № 1. — P. 32–38.

Пивинский, Ю. Е. Получение и свойства корундовых ВКВС и керамобетонов. Часть 2. Состав и свойства прессованных керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 2. — С. 39–46.

33. **Pivinskii, Yu. E.** Preparation and properties of corundum HCBS and ceramic concretes. Part 3. Casting and volume constancy of ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2010. — Vol. 51, № 1. — С. 88–94.

Пивинский, Ю. Е. Получение и свойства корундовых ВКВС и керамобетонов. Часть 3. Процессы литья и объемопостоянство керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 3. — С. 27–34. ■

Получено 26.03.20

© Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

 Coalesce Research Group

3rd European Congress on Material Science & Nanotechnology

24–25 сентября, 2020 | Париж, Франция



<https://coalesceresearchgroup.com/conferences/materialresearch>