

На правах рукописи



Елистратова Анна Васильевна

**ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ПОВЫШЕННОЙ
МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО
КРЕМНЕЗЕМИСТОГО СЫРЬЯ**

Специальность 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск
2012

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов и наноматериалов ФГБОУ ВПО «Национального исследовательского Томского политехнического университета»

Научный руководитель

Казьмина Ольга Викторовна

доктор технических наук, доцент

Официальные оппоненты

Козик Владимир Васильевич

доктор технических наук, профессор,
зав. кафедрой неорганической химии,
Национальный исследовательский
Томский государственный
университет

Волокитин Олег Геннадьевич

кандидат технических наук, доцент
кафедры прикладной механики и
материаловедения, Томский
государственный архитектурно-
строительный университет**Ведущая организация**Институт физики прочности и
материаловедения СО РАН, г. Томск

Защита состоится «18» декабря 2012 г. в 14.30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при ФГБОУ ВПО НИ ТПУ по адресу: 634050 г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО «Национального исследовательского Томского политехнического университета».

Автореферат разослан «16» ноября 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.т.н., доцент



Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Задачи энергосбережения и повышения энергоэффективности в промышленном и строительном секторе выделены на государственном уровне в один из главных общенациональных приоритетов. Анализ опыта развитых стран показывает, что одним из наиболее эффективных путей решения проблемы энергосбережения является использование высокоэффективных теплоизоляционных материалов.

В настоящее время современные теплоизоляционные материалы должны обладать не только высокими теплофизическими характеристиками, но и быть абсолютно негорючими и пожаробезопасными, со стабильными эксплуатационными свойствами. По совокупности основных эксплуатационных характеристик наиболее безопасным и долговечным материалом является пеностекло, производство и применение которого в России сдерживается многими факторами. Главным образом это связано с высокими энергозатратами и проблемой исходного продукта – вторичного стеклобоя, практика сбора и обогащения которого не обеспечивает в полном объеме потребности основных стекольных производств. В связи с этим особую актуальность приобретает решение задачи синтеза стеклогранулята для получения теплоизоляционных материалов аналогичных пеностеклу по энергосберегающей технологии, исключая стекловарение, а также расширение сырьевой базы за счет использования распространенного природного сырья, в том числе некондиционных для стекловарения сырьевых материалов.

Актуальными являются исследования направленные на повышение прочности пеноматериала по сравнению с пеностеклом при сохранении плотности с использованием некондиционного сырья, путем обеспечения кристаллизации в процессе вспенивания, что позволит получить материал, совмещающий теплозащитные и конструкционные функции.

Диссертационная работа выполнялась в рамках государственных научных и научно-технических программ: гранта Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-03-98015-р_сибирь_a), в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г» (гос. контракт 02.740.11.0855), программы «У.М.Н.И.К». Разработанные материалы экспонировались на выставке «СИБПОЛИТЕХ-2011» (г. Новосибирск) и удостоены малой золотой медали в номинации «Энерго- и ресурсосберегающие технологии и оборудование».

Объекты исследования – пеностеклокристаллические материалы на основе стеклогранулята, полученного из аморфного (диатомит и опока Инзенского месторождения) и кристаллического (маршаллит Елбашенского месторождения) кремнеземистого сырья.

Предмет исследования – физико-химические процессы синтеза низкотемпературного стеклогранулята, состав и свойства пеностеклокристаллических материалов.

Цель работы заключается в разработке составов и технологии

изготовления пеностеклокристаллических материалов повышенной механической прочности, получаемых по способу низкотемпературного синтеза, на основе природного кремнеземистого сырья.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи**:

- исследование состава и свойств кремнеземистых аморфных и кристаллических сырьевых материалов;
- разработка составов и исследование технологических свойств стеклогранулята, синтезированного по низкотемпературной технологии;
- исследование влияния количества и природы кремнеземистого компонента на фазовый состав стеклогранулята;
- исследование физико-химических процессов получения пеностеклокристаллических материалов на основе низкотемпературного стеклогранулята;
- оценка кристаллизационной способности низкотемпературного стеклогранулята и разработка кристаллизующегося состава стеклогранулята;
- исследование основных свойств и определение основных технологических параметров получения пеностеклокристаллических материалов.

Научная новизна

1. Установлена область составов кристаллизующихся и некристаллизующихся стекол в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ для получения пеностеклокристаллических материалов. Содержание в стеклогрануляте оксида кремния от 73 до 74 мас. % при соотношении $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ от 1,5 до 4,2 обеспечивает протекание процессов силикато- и стеклообразования при температурах не более 850 °С. При этом количество остаточного кварца в стеклогрануляте не превышает 16 об. %, вязкость стеклогранулята в области вспенивания является оптимальной и составляет $10^5 - 10^6$ Па·с. При содержании в стеклогрануляте SiO_2 в количестве от 70 до 73 мас. % и соотношении $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ от 0,9 до 1,3 синтез стеклогранулята протекает при повышенных температурах (1050 °С), содержание кристаллической фазы составляет от 18 до 20 об. %.

2. Установлены особенности фазовых изменений в материале, протекающие на стадии вспенивания, обусловленные природой исходного стеклогранулята (кристаллизующийся и некристаллизующийся). При получении пеноматериала на основе некристаллизующегося стеклогранулята происходит уменьшение остаточной кристаллической фазы до 4 – 10 об. % с размером до 1 мкм, что обеспечивает достижение низкой плотности пеностеклокристаллических материалов 170 – 250 кг/м³ и прочности до 5 МПа. При получении пеноматериала на основе кристаллизующегося стеклогранулята происходит увеличение кристаллической фазы до 50 об. %, что приводит к увеличению прочности до 10 МПа при средней плотности 300 – 350 кг/м³. Высокая прочность обусловлена размером кристаллов (150 – 500 нм).

3. Установлено, что прочность пеностеклокристаллического материала, получаемого на основе кристаллизующегося стеклогранулята, зависит от его химического, фазового составов и режима вспенивания. При содержании в стеклогрануляте SiO_2 в количестве от 70 до 73 мас. % и соотношении $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO} = 0,9 \div 1,3$ вспенивание материала происходит при повышенных

температурах (940 °С). Выдержка при максимальной температуре не более 30 минут и присутствие в исходном стеклогрануляте кристаллической фазы не более 18 об. % обеспечивают в межпоровой перегородке кристаллизацию волластонита до 50 об. %, что обеспечивает прочность пеноматериала до 10 МПа.

Практическая значимость

1. Предложены составы шихт на основе природных кремнеземистых материалов для получения пеностеклокристаллических материалов повышенной прочности, с содержанием кристаллической фазы от 4 до 49 об. %.

2. Разработаны технологические параметры получения пеностеклокристаллического материала с улучшенными физико-механическими свойствами: со средней плотностью 170 – 350 кг/м³, прочностью при сжатии до 10 МПа.

3. Технические решения по получению пеностеклокристаллических материалов повышенной прочности из разработанных составов опробованы в опытно-промышленных условиях на печи ПЭК-8, что подтверждается актом апробации.

Апробация работы Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на научно-технических конференциях и симпозиумах регионального, всероссийского и международного уровней: XIV, XVI Международных научно-практических конференциях студентов, аспирантов и молодых учёных «Современные техника и технологии» (Томск, 2008, 2010); XI, XII, XIII, XIV, XV Международных научных симпозиумах имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных (Томск, 2008, 2009, 2010, 2011); IX, X, XI Всероссийских научно-практических конференциях студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2008, 2009, 2010); X Всероссийской научно-практической конференции «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья» (Бийск, 2010); Международной конференции по физической мезомеханике, компьютерному конструированию и разработке новых материалов (Томск, 2011); 51 Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (Харьков, 2011); Международном симпозиуме «4th International Symposium on Structure – Property Relationships in Solid State Materials» (Франция, Бордо, 2012); 19 Международной конференции «Fracture Mechanics for Durability, Reliability and Safety» (Казань, 2012); 7 Международном форуме «Strategic Technology, IFOST» (Томск, 2012), а также на семинарах кафедры технологии силикатов и наноматериалов ТПУ.

На защиту выносятся:

- результаты физико-химических, экспериментальных исследований по разработке составов шихт для получения стеклогранулята при температурах, не превышающих 900 °С;
- экспериментально установленное влияние количества кристаллической фазы на процессы вспенивания и формирование структуры пеностеклокристаллических материалов;
- полученные результаты оценки комплексного влияния состава

стеклогранулята и температуры его синтеза на свойства пеностеклокристаллического материала;

- зависимости физико-механических свойств пеностеклокристаллических материалов от рецептурно-технологических факторов (вид кремнеземистого компонента, его содержание в шихте).

Структура и объём диссертации Диссертация изложена на 204 страницах машинописного текста и состоит из пяти глав и основных выводов, содержит 84 рисунка, 48 таблиц и 3 приложений. Список литературы насчитывает 135 источников.

Публикации Основные положения диссертации опубликованы в 23 работы, включая 6 статей в центральной печати, получен 1 патент РФ.

Автор и научный руководитель представленной диссертационной работы выражают глубокую благодарность профессору кафедры ТСН, д.т.н. Верещагину В.И. за научную консультацию при подготовке диссертации к защите.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование выбора темы, поставлены основные цели и определены задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе (*Аналитический обзор литературных данных о перспективах производства и применения пеностекольных материалов*) приведен обзор современного состояния отрасли пеностекольных теплоизоляционных материалов, рассмотрены вопросы состояния производства пеностекла в России, освещены основные проблемы препятствующие внедрению и широкому использованию данного вида материала, главным образом связанные с сырьевым фактором.

В этом направлении проводятся исследования учеными разных научных школ (БГТУ им. В.Г. Шухова г. Белгород, ПГУ г. Пермь, ВСГУ г. Улан-Удэ, МГТУ им. Г.И. Носова г. Магнитогорск, СФУ г. Красноярск, ЮРГТУ г. Новочеркасск и др.). В настоящее время опробованы различные виды альтернативного сырья, на основе которого получены пеностекольные материалы. Это отражено в работах таких российских ученых, как Н.М. Бобкова, Н.И. Минько, А.А. Кетов, А.И. Пузанов, А.И. Христофоров, Д.Р. Дамдинова, В.А. Лотов, В.З. Леонидов, В.Л. Свиридов и др.

Исследования в области вспенивания природного минерального сырья и техногенных отходов позволили создать технологии различных пористых материалов. Тем не менее, закономерности формирования пеноматериалов на основе некондиционного сырья не установлены в полном объеме. Остаются актуальными вопросы повышения прочности пеноматериала по сравнению с пеностеклом, что позволит расширить номенклатуру строительных изделий, отвечающих требованиям пожарной и экологической безопасности.

Данная работа развивает научную концепцию моделирования составов и энергоэффективных технологий получения пеностекольных материалов и

является продолжением исследований в области пеностеклокристаллических материалов повышенной прочности.

Во второй главе (Характеристика исходных сырьевых материалов и методология работы) представлены характеристики объектов исследования и данные о применяемых в работе методах и методиках исследований исходных материалов и полученных на их основе материалов. Содержатся описания специально разработанных методик, позволяющих подбирать оптимальные составы и режимы обработки исходных шихт для синтеза промежуточного продукта – стеклогранулята, (определение интервала и температуры размягчения, вязкости, прочности гранулированного пеноматериала). Так же приводится и обосновывается структурно-методологическая схема исследований.

Исследование исходных материалов, стеклогранулята на их основе, и образцов пеностеклокристаллических материалов проводили с помощью следующих физико-химических методов: химический анализ, дифференциально-термический и термогравиметрический анализ (дериватограф системы ТА марки SDT Q600), оптическая и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ JSM 7500F (JEOL, Япония) с микроанализатором EDS, Philips SEM 515), рентгенофазовый анализ (ДРОН-ЗМ), физико-механические методы испытаний.

Химико-минералогический и гранулометрический состав исследуемого кремнеземистого сырья (табл.1), а так же его поведение при нагреве, создают благоприятные предпосылки к синтезу стеклофазы при относительно низких температурах. С учетом огромных запасов данных пород (около 1,1 млрд. т) данное сырье можно считать перспективным, а его применение позволит расширить сырьевую базу для производства пеностекольных материалов.

Таблица 1 – Характеристика кремнеземистых сырьевых материалов

Кремнеземистый материал	Содержание оксидов, мас. %						Средний размер частиц, мкм
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Δm _{пр}	
маршаллит	95,70	2,10	0,27	0,80	0,60	0,53	9,00
диатомит	86,44	5,30	1,60	0,74	0,53	5,39	7,18
опока	83,00	5,25	2,72	2,05	1,47	5,51	15,3

В третьей главе (Синтез и исследование технологических свойств низкотемпературного стеклогранулята) представлены результаты исследований, направленных на получение стеклогранулята на основе рассматриваемого кремнеземистого сырья. Проведена оценка пригодности сырья для синтеза стеклогранулята при температурах не превышающих 900 °С, обоснованы составы стекол для получения пеноматериалов, определены оптимальные режимы получения стеклогранулята и его основные свойства.

Оценку пригодности кремнеземистого сырья для синтеза низкотемпературного стеклогранулята проводили с учетом таких характеристик как фазовый, химический и гранулометрический составы, а также доступность, распространенность и высокая дисперсность пород.

Согласно полученным результатам установлено, что кремнеземистое сырье содержит относительно высокое количество SiO_2 (более 83 мас. %) и основные оксиды, характерные для промышленных силикатных стекол. Очевидно, что наличие в диатомите и опоке аморфной составляющей обеспечит большую реакционную способность шихты, по сравнению с кристаллическим маршаллитом. Снижению температуры синтеза стеклообразования и увеличению скорости твердофазных реакций должна способствовать высокая дисперсность кремнеземистого сырья, средний размер частиц которого составляет 10 мкм.

Диссертационная работа развивает научную концепцию ускорения процессов силикато- и стеклообразования при низких температурах (не более $900\text{ }^\circ\text{C}$) за счет высокой дисперсности самого тугоплавкого компонента шихты, дефектности его структуры (обусловленной частичной аморфизацией) и высокой однородности смеси компонентов.

Разработка составов исходных шихт для получения низкотемпературного стеклогранулята осуществлялась с учетом известных теоретических данных (по диаграмме состояния) в области стеклообразования и ранее полученных экспериментальных результатов (рис. 1).

Согласно выбранным критериям, по диаграмме состояния $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ определены две группы экспериментальных составов стекол. Первая группа, соответствующая низкотемпературной эвтектике системы, отвечает следующему содержанию оксидов (мас. %): Na_2O – 21, CaO – 5, SiO_2 – 74. Вторая группа составов, находящаяся на пограничной кривой между полями девитрита и кремнезема, имеет состав (мас. %): Na_2O – 16, CaO – 11, SiO_2 – 73.

Расчетные значения температур плавления и количества образующего расплава для выбранных составов показали, что необходимое количество расплава достигается при $800\text{ }^\circ\text{C}$, а для эвтектического состава количество расплава составляет 100 % при температуре $725\text{ }^\circ\text{C}$.

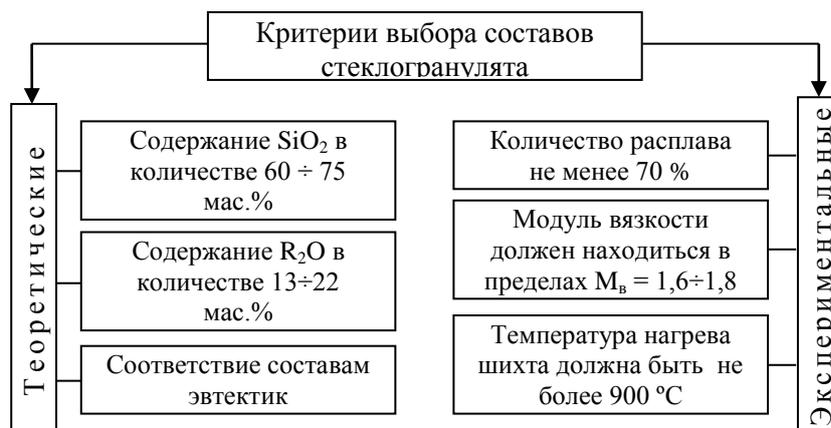


Рисунок 1 – Критерии выбора составов низкотемпературного стеклогранулята

Для обеспечения выбранных составов стекла, рецепт шихты должен содержать как минимум три компонента: кремнеземистый, щелочной и

модифицирующий. Таким образом, шихты для получения стеклогранулята, помимо природного кремнеземистого сырья (маршаллит, опока, диатомит), включают кальцинированную соду и доломит. Карбонатсодержащие материалы являются традиционными и входят в состав практически всех промышленных стекольных шихт.

Для определения оптимального режима термообработки шихт с целью получения стеклогранулята, отвечающего вышеизложенным требованиям проведен дифференциально термический, рентгенофазовый анализ и определен температурный интервал размягчения шихт. Сравнительная характеристика поведения исходных шихт при нагреве показала, что при термообработке всех исследуемых составов синтезируется стеклогранулят с количеством стеклофазы более 80 об. % при температурах менее 900 °С. Установлено, что с уменьшением в исходном кремнеземистом компоненте количества SiO₂ и увеличении его в аморфной форме температура обработки шихт изменяется от 880 °С до 810 °С в ряду маршаллит–диатомит–опока.

По результатам исследования температурного интервала размягчения шихт установлено, что шихты на основе кремнеземистого компонента в кристаллической форме (маршаллит), относятся к группе быстро размягчающихся, а шихты, содержащие аморфный SiO₂ (диатомит, опока) – медленно размягчающиеся. Термообработку быстро размягчающихся шихт рекомендуется проводить с относительно низкой скоростью нагрева (6 °С /мин), а медленно размягчающиеся – с относительно высокой (18 °С /мин).

Проведенные в лабораторных условиях эксперименты по термообработке шихт при выбранных режимах (с различной выдержкой при максимальной температуре) позволили спрогнозировать технологический режим получения стеклогранулята в промышленных условиях. Для проверки рекомендуемых режимов проведен ряд испытаний на получение стеклогранулята в печи промышленного типа – конвейерная печь ПЭК-8 (табл.3).

Таблица 3 – Рекомендуемые температурные режимы обработки шихт

Шихта	Температура окончания силикатообразования, °С	Температура верхнего предела обработки шихты, °С	Рекомендуемая скорость нагрева, °С/мин	Режим термообработки на печи ПЭК-8		
				T _{max} , °С	τ, мин	v, °С/мин
ШМ-1	850	875	6	830	45	6
ШМ-2	840	880		850	65	5
ШД-1	810	830	18	800	20	14
ШД-2	800	850		820	25	12
ШО-1	815	810		790	20	14
ШО-2	800	825		800	25	12

Полученный в промышленных условиях стеклогранулят исследовали с помощью рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. По результатам РФА (рис. 2) установлено, что низкотемпературный стеклогранулят представляет собой стеклокристаллический продукт, с содержанием стеклофазы для всех исследуемых составов более 80 об. %.

Количество кристаллической фазы не превышает 16 об. %, при этом её размер составляет менее 10 мкм и для всех исследуемых составов форма включений близка к призматической.

Состав кристаллической фазы зависит как от природы кремнеземистого компонента, так и состава шихты. Для всех образцов характерно присутствие остаточных кристаллических соединений, имеющих в исходном кремнеземистом сырье. Для первой группы составов на основе кристаллического сырья (ШМ-1) присутствуют только рефлексы кварца, в то время как на аморфном сырье (ШО-1, ШД-1) наблюдаются модификации кремнезема в форме тридимита и кристобалита. Для всех составов второй группы, помимо остаточных кристаллических фаз, отмечается появление новой фазы, рефлексы которой соответствуют тройному соединению $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$. Кристаллизацию данного соединения можно объяснить избытком SiO_2 в расплаве исходной шихты по сравнению с первым составом, который при неравновесных условиях более вероятно будет кристаллизоваться с образованием метастабильной фазы.

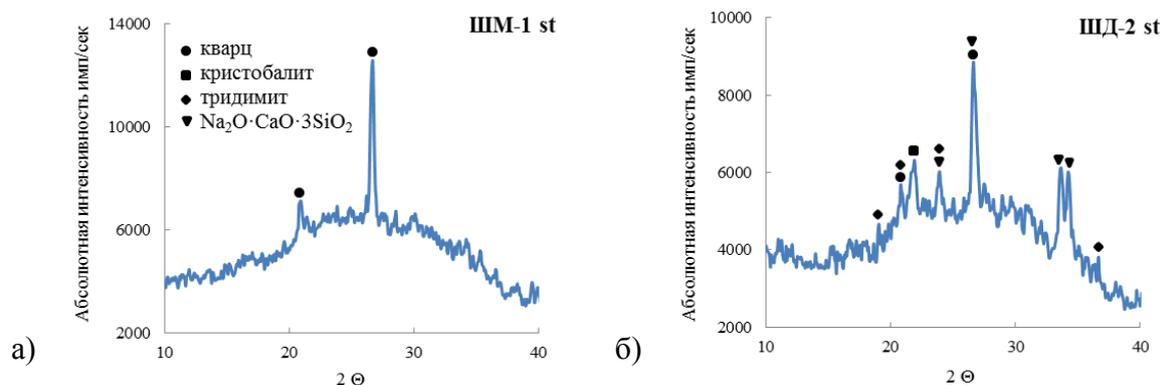


Рисунок 2 – Рентгенограмма стеклогранулята, полученного на основе:
а) маршаллита; б) диатомита

Таблица 4 – Характеристика стеклогранулята, полученного на основе кремнеземистого сырья

Обозначение стеклогранулята	Температурный интервал размягчения, °С	Модуль вязкости	Количество кристаллической фазы, об. %	Lg η при T _{пс}
ШМ-1	760 – 863	1,63	8	5,8
ШМ-2	800 – 940	1,88	11	5,7
ШД-1	680 – 777	1,67	9	5,6
ШД-2	740 – 845	1,90	13	5,9
ШО-1	690 – 740	1,60	14	5,8
ШО-2	725 – 841	1,79	16	5,7

Вязкость стеклогранулята является важным технологическим свойством, влияющим на температурные режимы вспенивания. Известно, что для образования замкнутых пор вязкость расплава к моменту газовыделения должна быть на уровне 10^5 – 10^7 Па·с. При этом температура активного газообразования должна совпадать с температурным интервалом

пиропластического состояния расплава. С целью определения вязкостных характеристик полученных образцов стеклогранулята и определения температурных интервалов его пиропластического состояния проведены эксперименты результаты которых представлены в табл. 4.

Таким образом, оценка качества и вязкостных характеристик низкотемпературного стеклогранулята, позволяет рекомендовать данный продукт в качестве замены стекольного боя в классической технологии пеностекла.

Четвертая глава (Исследование кристаллизационных процессов, протекающих при термообработке низкотемпературного стеклогранулята) посвящена вопросам исследования процессов кристаллизации, протекающих при нагревании стеклогранулята.

При получении пеноматериалов кристаллизационные процессы оказывают значительное влияние на свойства готового продукта, и могут проявиться как в отрицательном действии (увеличение водопоглощения, изменение характера пористости), так и положительном в виде увеличения механической прочности. В качестве рабочей гипотезы в работе выдвинуто предположение о возможности управления прочностными характеристиками пеноматериала путем регулирования кристаллизации. Если предположить, что зародышами кристаллизации могут выступать частицы остаточной кристаллической фазы стеклогранулята, то при совпадении температурного режима вспенивания и отжига с температурным интервалом кристаллизации можно ожидать возможность получения пеноматериала высокой механической прочности. При этом образующиеся частицы кристаллической фазы должны находится на уровне микро-и наноразмерных, чтобы не возникали концентрации напряжений на границе раздела фаз в стекле. Поэтому в работе проведена оценка кристаллизационной способности низкотемпературного стеклогранулята с использованием ДТА, РФА и электронной микроскопии.

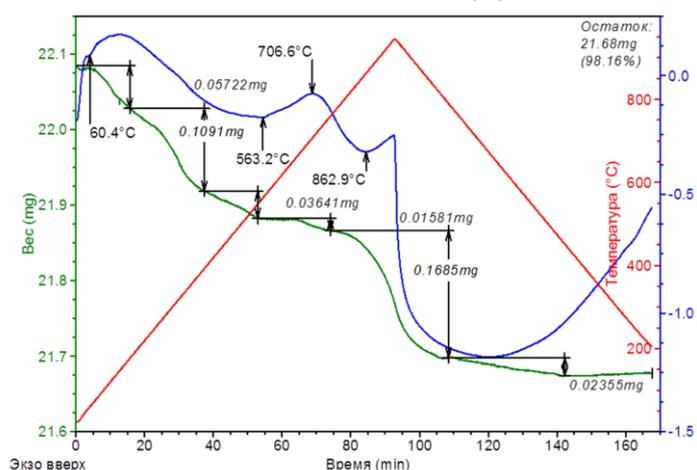


Рисунок 3 – Совмещенные TG и DTA кривые стеклогранулята состава ШМ-2

полиморфными превращениями SiO_2 .

Явно выраженные экзоэффекты, отвечающие за кристаллизацию, на

Для предварительной оценки кристаллизационной способности полученный стеклогранулят нагревали со скоростью $10^\circ/\text{мин}$ до 1000°C с последующим охлаждением до комнатной температуры (рис. 3). Установлено, что на термограммах всех составов присутствуют эндоэффекты, связанные в основном с плавлением основного стекла и ее ликвационных участков, плавлением неравновесного соединения $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ на вторых составах, а также с

термограммах отсутствуют. Незначительные эффекты фиксируются при нагреве таких составов, как ШМ-1, ШМ-2, ШД-1 и ШО-2, наиболее интенсивные из которых принадлежат вторым составам на основе маршаллита и опоки.

С целью определения влияния времени выдержки гранулята на развитие кристаллизационных процессов проведена серия экспериментов по термообработке стеклогранулята составов ШМ-1 и ШМ-2 (на маршаллите) при температурах вспенивания с выдержкой от 30 до 180 минут.

При сравнении рентгенограмм синтезированного и вторично термообработанного стеклогранулята установлено, что на первом составе наблюдается уменьшение интенсивности пика кварца при дополнительной термообработке в 30 минут и полный переход гранулята в стекловидное состояние при 60 минутной выдержке при 800 °С. В то время как на втором составе при уменьшении интенсивности основного пика кварца появляется новый рефлекс ($d=0,299$ нм), отвечающий девитриту. Данное обстоятельство указывает на незначительную кристаллизационную способность гранулята состава ШМ-2 при выбранном температурном режиме (рис. 4). Увеличение времени выдержки при температуре 850 °С показало, что интенсивность основного пика девитрита остается постоянной, при незначительном уменьшении основного пика кварца (рис. 5).

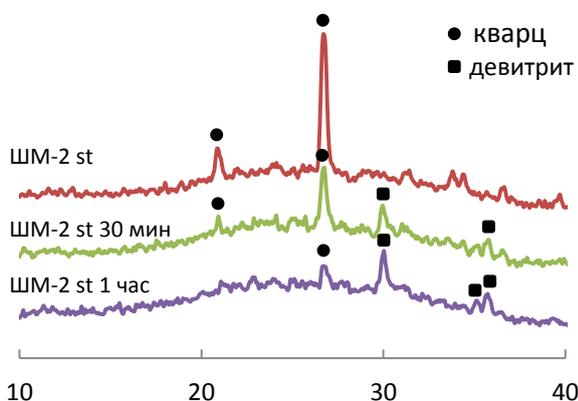


Рисунок 4 – Рентгенограммы исходного и термообработанного при 850 °С стеклогранулята состава ШМ-2

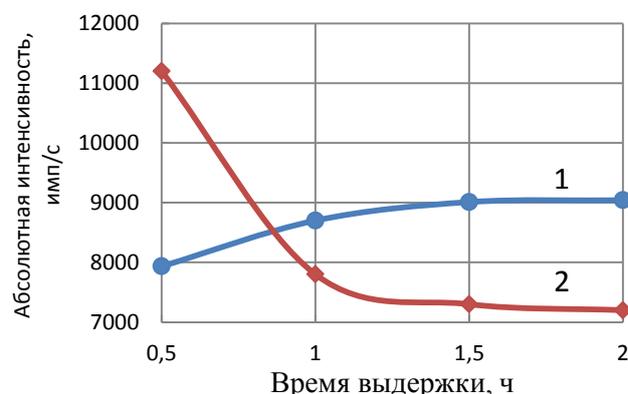


Рисунок 5 – Изменение интенсивности основного пика девитрита (1) и кварца (2) от времени выдержки стеклогранулята ШМ-2 при 850 °С

На электронных снимках исходного и термообработанного гранулята состава ШМ-2, выполненных при увеличении, позволяющем рассмотреть субмикронные размеры кристаллических включений ($\times 10000$), наблюдаются нитевидные кристаллы, отвечающие девитриту, что согласуется с данными РФА (рис. 6). Результаты исследований, проведенные на стеклогрануляте, полученном из аморфного сырья, показали проявление кристаллизационных свойств только для состава ШО-2 (рис. 7), что очевидно связано с присутствием в составе опоки повышенного содержания оксидов железа и алюминия, по сравнению с диатомитом.

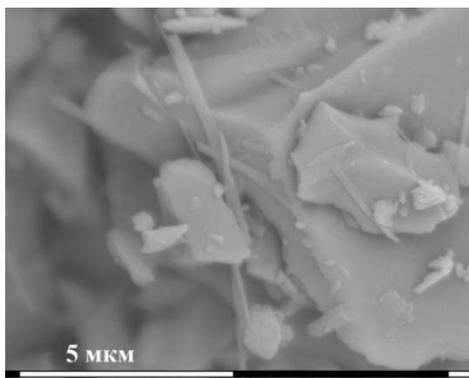


Рисунок 6 – Электронное изображение термообработанного гранулята состава ШМ-2 при 850 °С с выдержкой 60 мин

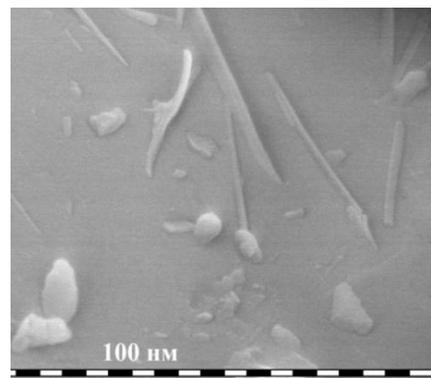


Рисунок 7 – Электронное изображение термообработанного гранулята состава ШО-2 при 780 °С с выдержкой 60 мин

Можно ожидать, что присутствие субмикронных включений нитевидной формы в образцах стеклогранулята из маршаллита и опоки скажется на механических свойствах готового пеноматериала. В связи с этим особый научный и практический интерес представляло исследовать поведение стеклогранулята со специально введенными веществами, влияющими на кристаллизационные процессы, с помощью которых возможно регулирование кристаллизацией и соответственно управление свойствами пеноматериала.

С этой целью в пенообразующую смесь дополнительно вводили оксид титана в виде ильменитового концентрата, содержащий в своем составе до 59 мас. % TiO_2 и 28 мас. % Fe_2O_3 . Для сравнительного анализа в работе так же опробован инициатор в виде химически чистого оксида титана.

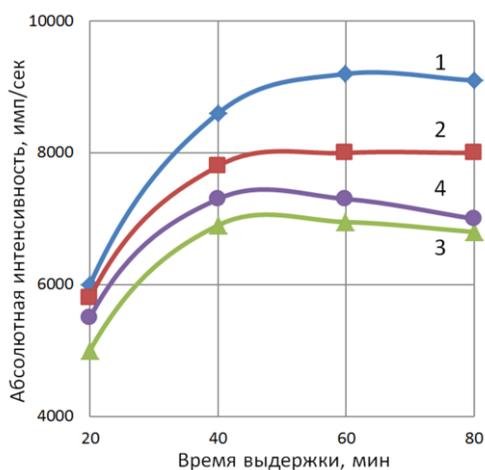


Рисунок 8 - Изменение интенсивности основного пика девитрита для ШМ-2 в зависимости от времени выдержки при 850 °С в присутствии титанового концентрата (мас. %): 1 – 0 %, 2 – 5 %, 3 – 8 %, 4 – 10 %

Оценку влияния концентрата на процессы кристаллизации исследуемого стеклогранулята различного состава проводили путем сравнения изменения интенсивностей основных пиков исходных и вновь образующихся фаз. Для этого стеклогрануляты на основе маршаллита и опоки вторых составов (ШМ-2, ШО-2), с добавками инициаторов от 5 до 10 мас. % подвергали вторичной термообработке при температурах вспенивания с выдержкой до 80 мин.

Установлено, что для всех составов в присутствии титанового концентрата наблюдается появление новой фазы в виде девитрита, интенсивность которого повышается с увеличением времени выдержки до 40 мин. С увеличением времени до 80 мин. интенсивность основного пика девитрита изменяется незначительно или остается постоянной (рис. 8). При этом для всех исследуемых составов независимо от времени выдержки,

наибольшую интенсивность пиков девитрита имеют исходные составы без дополнительно введенного инициатора.

Таким образом, управлять процессами кристаллизации расплавов исследуемых составов с помощью титанового концентрата невозможно. Поэтому опробован новый состав стеклогранулята, оптимальный с точки зрения развития кристаллизации.

С целью выбора базового состава кристаллизующегося стекла для получения ПСКМ и уменьшения количества предварительных экспериментов проведен анализ диаграммы состояния трехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, которая была выбрана в качестве основной для синтеза низкотемпературного стеклогранулята. Учитывая приведенные в третьем разделе данные, для экспериментов выбраны составы, находящиеся в поле девитрита и волластонита. Состав изменяли в направлении к области волластонита при постоянном количестве щелочного компонента (Na_2O 14 мас. %). Составы с изменяющимся содержанием CaO и SiO_2 отвечают формуле стекла $14 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot (86-y) \cdot \text{CaO} \cdot y \cdot \text{SiO}_2$, где y – содержание в стекле оксида кремния в мас. %. Способность расплава к стеклообразованию и последующей кристаллизации в процессе получения пеноматериала оценивалась через взаимосвязь модуля вязкости, связности структуры, скорости кристаллизации, температуры верхнего предела кристаллизации, индекса кристаллизации.

В качестве кристаллизующегося стеклогранулята выбран следующий состав стекла (мас. %): SiO_2 – 70, Na_2O – 14, CaO – 16. На тройной диаграмме состояния состав находится в поле волластонита и плавится при температуре около 1100 °С. Компонентный состав исходной шихты (далее ШМ-3) для обеспечения заданного состава стекла содержит такие компоненты как: маршаллит, сода, углекислый кальций.

Определение основных технологических параметров получения ПСКМ из кристаллизующегося стеклогранулята осуществляли согласно данным ДТА и разработанных методик, по результатам которых спрогнозирован температурный режим обработки шихты (табл. 5).

Таблица 5 - Технологические характеристики стеклогранулята состава ШМ-3

Расчетные данные	Состав стекла, мас.%	SiO_2	69,5
		CaO	16,5
		Na_2O	14
	Модуль вязкости		1,59
Данные, полученные по результатам ДТА	Температура завершения силикатообразования, °С		820
	Температура эндоэффекта плавления, °С		817
Данные, полученные по разработанной методике	Температура перехода шихты в расплав, °С		1020
	Температурный интервал размягчения шихты, °С		133
	Степень размягчения шихты при нагреве		Медленно размягчающаяся
	Температура верхнего предела обработки шихт		980
Прогнозируемый режим термообработки	T_{\max} , °С		1050
	Время выдержки в зоне T_{\max} , мин		30
	Скорость нагрева шихты, °С/мин		10

Согласно выбранным технологическим параметрам синтезирован стеклогранулят, содержание остаточной кристаллической фазы в котором превышало 20 об. %, что не соответствует требованиям. Поэтому температура обработки шихты была увеличена до 1050 °С. Полученный стеклогранулят, по результатам РФА, представлен стеклофазой на 82 об. %, что является оптимальным для технологии ПСКМ (рис. 9). Рефлексы кристаллических соединений в меньшей степени соответствуют остаточному кварцу и в большей степени появлению новых фаз, как волластонит ($d=0,298; 0,332; 0,352$ нм), девитрит ($d=0,299; 0,331; 0,325$ нм) и тройное соединение $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ ($d=0,268; 0,263; 0,187$ нм).

По данным дифференциально-термического, рентгенофазового анализа и оценки температурного интервала пиропластического состояния установлено, что стеклогранулят нового состава отвечает необходимым требованиям для получения пеноматериалов. Однако имеет высокие значения вязкости при температуре перехода в вязко-текучее состояние ($\lg \eta=11$ при $T_{\text{пр}}=840$ °С), что указывает на необходимость проведения процесса вспенивания при более высоких температурах. Установлено, что требуемая вязкость достигается при температурах 900 – 950 °С, в интервале которых данный стеклогранулят кристаллизуется в виде волластонита, количество которого зависит от температурно-временных характеристик проведения процесса.

Пятая глава (*Свойства и технология изготовления пеностеклокристаллических материалов на основе кремнеземистого сырья*) содержит данные об определении основных технологических параметров получения пеностеклокристаллических материалов, влиянии их структуры и состава на свойства готового пеноматериала.

Для получения пеноматериала в работе рассматривалось два вида стеклогранулята, кристаллизующегося (КС) и некристаллизующегося состава (НКС), на основе которых с добавлением газообразователя готовилась пенообразующая смесь. Установлено, что при вспенивании данные смеси ведут себя по-разному. Порошки приготовленные из некристаллизующегося стеклогранулята вспениваются в интервале 750 – 850 °С, образуя однородную мелкопористую структуру с преобладающим размером пор до 1 мм. В то время как вспенивание порошков кристаллизующегося состава с образованием подобной структуры возможно только при температурах 900 – 950 °С.

По данным РФА показано, что при вспенивании некристаллизующихся пенообразующих смесей фазовый состав готового пеноматериала изменяется, по сравнению с составом исходного гранулята, в сторону уменьшения остаточной кристаллической фазы (рис. 9). На кристаллизующихся составах наоборот наблюдается увеличение кристаллической фазы, причем только в виде волластонита (табл.6).

Из серии синтезированных образцов ПСКМ, основные физико-механические свойства которых приведены в табл. 7, повышенной механической прочностью обладают именно те, которые получены из стеклогранулята кристаллизующегося состава. Причем, результаты экспериментов показали, с увеличением количества волластонита свыше 50 об. % прочность образцов уменьшается, что происходит при

увеличении времени выдержки образцов при 950 °С более 30 минут. Таким образом, обоснована и экспериментально подтверждена возможность получения пеностеклокристаллического материала повышенной прочности из стеклогранулята кристаллизующегося состава.

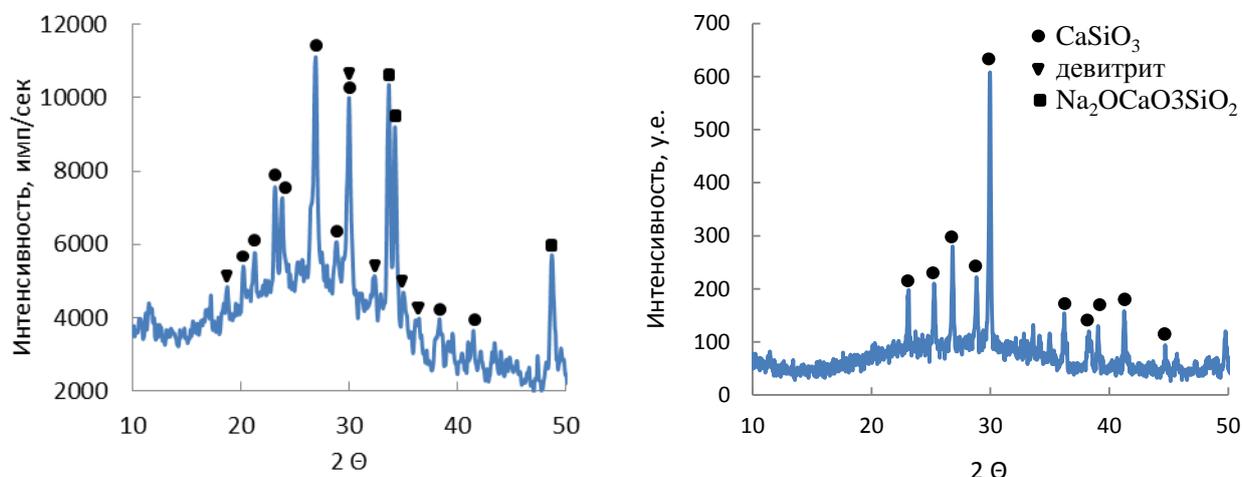


Рисунок 9 – Рентгенограмма стеклогранулята и ПСКМ на основе кристаллизующегося состава ШМ-3

Таблица 6 – Фазовый состав стеклогранулята и ПСКМ на его основе

ККС	состав	Количество и вид кристаллической фазы (об. %) в стеклогрануляте		Количество и вид кристаллической фазы (об. %) в ПСКМ	
	НКС	ШМ-1	8	кварц	4
ШМ-2		11	кварц, N·C·3S	6	кварц, девитрит, N·C·3S
ШД-1		9	кварц, тридимит, кристобалит	7	кварц
ШД-2		13	кварц, N·C·3S	10	кварц, девитрит, N·C·3S
ШО-1		14	кварц, тридимит, кристобалит	9	кварц
ШО-2		16	кварц, N·C·3S	10	кварц, девитрит, N·C·3S
КС	ШМ-3 ¹	18	волластонит, девитрит, N·C·3S	25	волластонит
	ШМ-3 ²	18	волластонит, девитрит, N·C·3S	37	волластонит
	ШМ-3 ³	18	волластонит, девитрит, N·C·3S	49	волластонит

Таблица 7 - Основные свойства пеностеклокристаллических материалов

№	Плотность ПСКМ, кг/м ³	Прочность, МПа	W, мас. %	λ, Вт/м·°С	K _{проч}	Обозначение шихт
1	170	2,6	2,3	0,055	1,56	ШД-1
2	190	2,7	2,3	0,060	1,45	ШО-1
3	200	2,8	2,7	0,070	1,43	ШД-2
4	200	3,0	2,8	0,070	1,53	ШО-2
5	270	3,5	2,4	0,075	1,32	ШМ-1
6	300	4,4	2,1	0,080	1,50	ШМ-2
7	300	6,0	2,0	0,085	2,04	ШМ-3 ¹
8	325	8,3	2,1	0,090	2,61	ШМ-3 ²
9	350	10,7	2,2	0,100	3,12	ШМ-3 ³

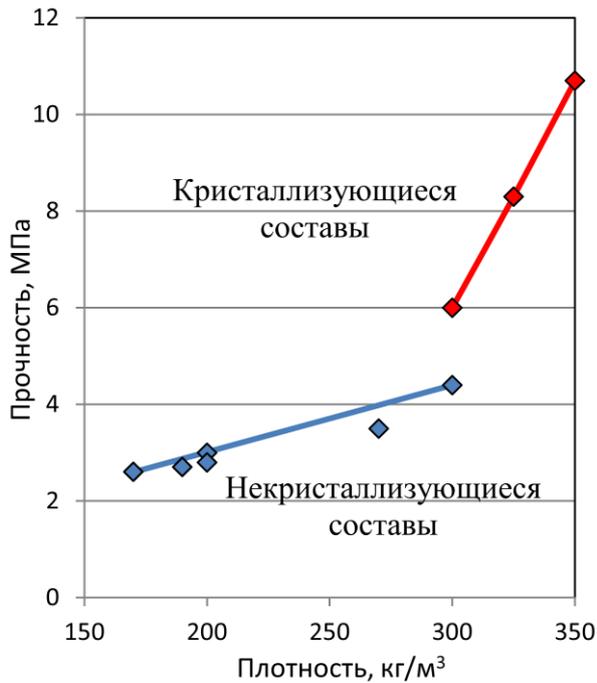


Рисунок 10 – Зависимость прочности от плотности ПСКМ

Прослеживается корреляционная зависимость между прочностью и плотностью полученных образцов, которая является прямолинейной и отличается углом наклона для кристаллизующихся и некристаллизующихся составов (рис.10). Это позволяет разделить данные материалы по значению коэффициента прочности, представляющего собой отношение прочности к плотности, на две группы. К первой группе отнесены ПСКМ со значением коэффициента прочности до 2, а ко второй с коэффициентом более 2.

Увеличение прочности ПСКМ из стеклогранулята содержащего СаО в пределах от 12 до 16 мас. %

достигается за счет формирования зародышей кристаллов волластонита. В этом случае кристаллическая фаза монолитна со стекловидной матрицей и на микроснимках просвечивающей электронной микроскопии фиксируются наноразмерные частицы таблитчатой формы, которые можно отнести к зародышам кристаллов волластонита (рис. 11). Увеличением выдержки при температуре вспенивания приводит к интенсивному росту кристаллов и разрушению межпоровых перегородок, поры приобретают неправильную форму и открытый тип, прочность пеноматериала падает.

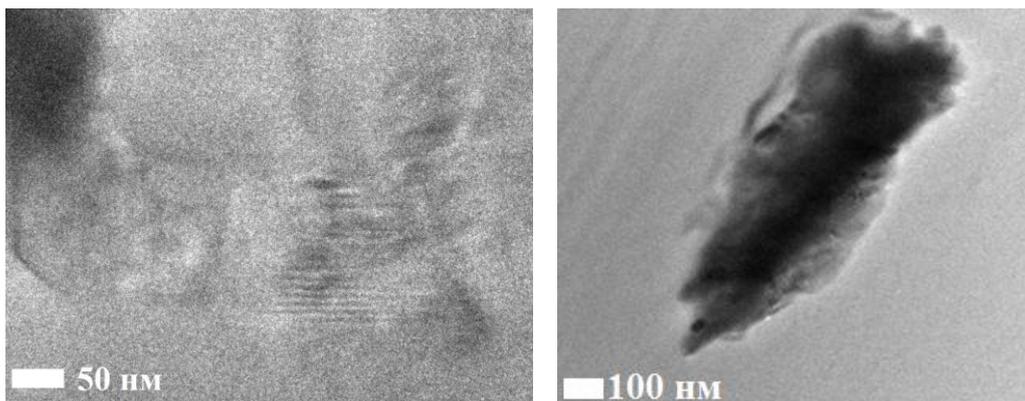


Рисунок 11 – Электронно-микроскопическое изображение межпоровой перегородки ПСКМ кристаллизующегося состава ШМ-3

На основе ПСКМ возможно производство блочного, гранулированного пеноматериала, а также в виде щебня и плит. В разделе данной главы приведены технологические схемы и режимы изготовления ПСКМ в виде блоков и гранул.

Принципиальная технологическая схема получения ПСКМ материалов с повышенной прочностью в общем виде представлена на схеме (рис. 12), на которой показаны два основных технологических этапа – получение стеклогранулята и ПСКМ. Аппаратное оформление технологической линии предполагается на типовом для производства строительных изделий оборудовании. При этом синтез стеклогранулята рекомендуется проводить во вращающихся печах при $t < 900$ °С для низкотемпературного, некристаллизующегося состава и при 1050 °С для разработанного кристаллизующегося состава.

Во избежание интенсивной кристаллизации, которая может происходить при вспенивании кристаллизующегося состава, рекомендуется быстрое охлаждение пеноматериала, т.е. по технологии получения щебня, предусматривающей достаточно высокую скорость выхода пеноматериала из печи вспенивания и дополнительное охлаждение. Опытно-промышленное опробование в условиях промышленной печи ПЭК-8 подтвердило результаты лабораторных исследований по разработке ПСКМ.

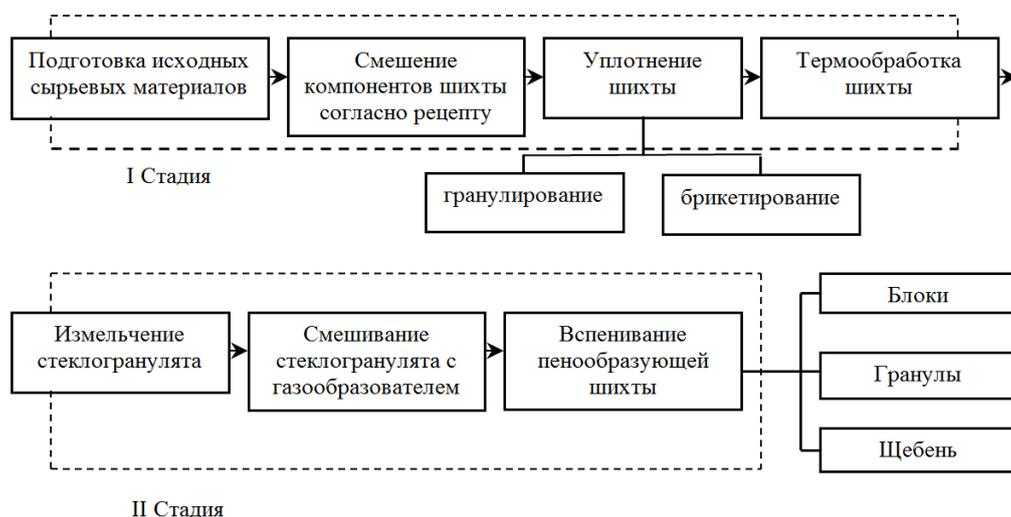


Рисунок 12 – Принципиальная технологическая схема получения пеностеклокристаллических материалов

Высокая механическая прочность полученных пеностеклокристаллических материалов позволяет расширить область их применения. В частности, использовать щебень или гравий ПСКМ в качестве теплоизоляционного слоя дорожной одежды. Применение материалов с повышенными теплоизоляционными и прочностными характеристиками позволит не только увеличить сроки эксплуатации и сохранности полотна, но и строить качественные дороги в сложных гидрологических условиях северных территорий. Опыт дорожного строительства ведущих мировых стран (Германия, Норвегия и др.) подтверждает, что применение пеностеклянных материалов в виде гравия, щебня является обязательным стандартным приемом при проектировании и строительстве автострад, обеспечивающим максимальный эффект по долговечности и высоким нагрузкам.

Основные выводы по работе

1. Кремнеземистое сырье с содержанием аморфного кремнезема не менее 83 мас. % и высокая дисперсность материала (менее 20 мкм) обеспечивают получение стеклогранулята с содержанием стеклофазы более 84 об. % при температурах до 830 °С, причем с увеличением доли аморфной составляющей в сырье с 57 до 70 об. % степень завершенности силикатообразования увеличивается в среднем на 15 %. Кристаллическая форма SiO₂ в количестве не менее 95 мас. % и высокая дисперсность маршаллита (менее 10 мкм) обеспечивают получение стеклогранулята при температуре до 850 °С с содержанием стеклофазы не менее 89 об. %, степень завершенности силикатообразования в среднем на 20 – 30 % ниже по сравнению с аморфным сырьем.

2. Шихта стеклогранулята, на основе кремнеземистого компонента в кристаллической форме (маршаллит), относится к группе быстро размягчающихся, а шихты, содержащие аморфный SiO₂ (диатомит, опока) – медленно размягчающихся, термообработку которых рекомендуется проводить с относительно низкой (6 °/мин) и высокой (18 °/мин) скоростью нагрева соответственно.

3. В низкотемпературном стеклогрануляте, полученном на кремнеземистом сырье, с содержанием стеклофазы более 84 об. % и модулем вязкости в пределах от 1,6 до 1,8, присутствует остаточная кристаллическая фаза, для составов с высоким содержанием Na₂O (21 мас. %) представленная остаточным кварцем, а для составов с меньшим содержанием Na₂O (16 мас. %) – наряду с остаточным SiO₂ содержит тройное соединение Na₂O·CaO·3SiO₂. При нагреве низкотемпературного стеклогранулята до 750 – 850 °С количество остаточной кристаллической фазы уменьшается в среднем в 1,5 раза.

4. Температура пиропластического состояния низкотемпературного стеклогранулята совпадает с температурой активного газообразования твердых углеродсодержащих газообразователей (780 – 850 °С), экспериментально установленные значения вязкости стеклогранулята при этих температурах находятся в оптимальном для образования пористой структуры интервале 10⁵ – 10⁷ Па·с.

5. Низкотемпературный стеклогранулят с содержанием SiO₂ 74 мас. % (Na₂O/CaO=4,2) не проявляет кристаллизационной способности. С уменьшением содержания SiO₂ до 73 мас. % при соотношении Na₂O/CaO=1,5, проявляется слабая кристаллизационная способность стеклогранулята (исходное сырье – маршаллит и опока) с кристаллизацией девитрита. Дополнительно введенный инициатор кристаллизации в виде диоксида титана различной степени чистоты подавляет кристаллизационные процессы при температурах близких к интервалу вспенивания (780 – 850 °С).

6. Кристаллизующиеся стекла, содержащие SiO₂ до 70–73 мас. %, CaO в пределах 12–16 мас. % и Na₂O от 14 до 15 мас. %, представляют основу для получения исходного стеклогранулята при температурах до 1050 °С, что позволяет получить пеностеклокристаллический материал повышенной прочности до 10 МПа при более высоких температурах вспенивания (900 –

950 °С и выдержке не более 30 мин.). Фазовый состав стеклогранулята на 82 об. % состоит из стекла и 18 об. % кристаллической фазы в виде волластонита, девитрита и тройного соединения $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$, содержание кристаллической фазы увеличивается при температурах вспенивания до 49 об. %, с полным переходом в волластонит.

7. На основе кристаллизующегося стеклогранулята получен новый вид пеностеклокристаллического материала, отличающийся повышенными значениями прочности (10 МПа) и коэффициента прочности ($K_{\text{проч}} = 3,12$). Прочность обеспечивается увеличением количества кристаллической фазы до 50 об. % и малыми размерами кристаллов (менее 500 нм).

8. Синтезированный на основе кремнеземистого сырья низкотемпературный стеклогранулят обеспечивает получение при температурах не более 850 °С пеностеклокристаллического материала со средней плотностью 170 – 300 кг/м³, прочностью до 4,4 МПа и теплопроводностью до 0,080 Вт/м·С. Стеклогранулят на основе кристаллизующегося состава позволяет получить при 940 °С пеноматериал повышенной механической прочности (10 МПа), со средней плотностью 300 – 350 кг/м³, теплопроводностью до 0,1 Вт/м·С, который рекомендуется использовать в качестве конструкционно-теплоизоляционного.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

Статьи в центральной печати

1. Казьмина О.В., Верещагин В.И., Абияка А.Н., **Мухортова А.В.**, Поплетнева Ю.В. Температурные режимы получения гранулята для пенокристаллических материалов в зависимости от состава шихты // Стекло и керамика. - 2009, - № 5. - с. 26-29.

2. Казьмина О.В., Верещагин В.И., Абияка А.Н., **Мухортова А.В.**, Поплетнева Ю.В. Оценка активности взаимодействия компонентов стекольной шихты при термообработке по содержанию стеклофазы //Химия и химическая технология. - 2009 - Т. 52, - № 12. - с. 72-75.

3. Верещагин В.И., Семухин Б.С., Казьмина, **Мухортова А.В.**, Кузнецова Н.А. Влияние кристаллической фазы межпоровой перегородки на прочность стеклокристаллического пеноматериала // «Известия ВУЗов «Физика»» - О.В. 2011 - Т. 54 - №. 11/3 – С. 238-241.

4. Казьмина О.В., **Мухортова А.В.** Технологические особенности применения перлита хасынского месторождения в производстве пеностекла и его свойства // «Известия ВУЗов «Физика»» - 2012 – Т.55 - № 5/2 – С.209-215;

5. Казьмина О.В., **Мухортова А.В.**, Кузнецова Н.А. Влияние кристаллической фазы на прочность стеклокристаллического пеноматериала / // Новые огнеупоры, 2012, № 3, стр. 65-66.

6. Казьмина О.В., Семухин Б.С., **Мухортова А.В.**, Опаренков Ю.В. Особенности деформации и разрушения пеностеклокристаллических материалов // «Известия ВУЗов «Физика»» - 2012 – Т.55 - № 5/2 – С.146-151.

Патенты на изобретение

7. Патент № 2379682 Способ определения кристаллической фазы в

стеклокристаллических материалах / Казьмина О.В., Верещагин В.И., Абияка А.Н., Мухортова А.В., Поплетнева Ю.В. Приоритет от 20.01.2010.

Другие публикации

8. Мухортова А.В., Барсагаева Н.Б. Пеностеклокристаллические материалы на основе природного кремнеземсодержащего сырья //Проблемы геологии и освоения недр: Труды XI Международного симпозиума им. акад. М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвященного 80-летию академика, Президента международного горного конгресса, Лауреата государственной премии СССР М.И. Щадова - Томск, ТПУ. - 9-14 апреля 2007. - Томск: Изд. ТПУ. - 2007. - с. 699-700.

9. Мухортова А.В. Использование маршаллита в производстве пеностеклокристаллических материалов //Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы IX Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов - Томск, ТПУ. - 14-16 мая 2008. - Томск: Изд. ТПУ. - 2008. - с. 53-54.

10. Мухортова А.В., Казьмитна О.В. Получение теплоизоляционных материалов на основе природного аморфного кремнеземсодержащего сырья //Проблемы геологии и освоения недр: Труды XII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 100-летию первого выпуска горных инженеров в Сибири и 90-летию создания Сибгеолкома в России - Томск, ТПУ. - 14-18 апреля 2008. - Томск: Изд. ТПУ. - 2008. - с. 824-826.

11. Мухортова А.В., Казьмина О.В. Физико-химические процессы, протекающие при термообработке шихты на основе маршаллита //Современные техника и технологии: Материалы XIV Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых - Томск, ТПУ. - 24-28 марта 2008. - Томск: Изд. ТПУ. - 2008 - Т. 2. - с. 124-125.

12. Мухортова А.В., Поплетнева Ю.В. Оценка фазового состава стеклокристаллических материалов на основе природного кремнеземсодержащего сырья //Проблемы геологии и освоения недр: Труды XIII Международного симпозиума студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова, посвящённого 110-летию со дня рождения профессора, Лауреата государственной премии СССР К.В.Радугина - Томск, ТПУ. - 6-11 апреля 2009. - Томск: Изд. ТПУ. - 2009. - с. 859-861.

13. Мухортова А.В., Поплетнева Ю.В. Определение температурного режима получения стеклогранулята в промышленных условиях //Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы X Юбилейной всероссийской конференции студентов и аспирантов - Томск, ТПУ. - 13-15 мая 2009. - Томск: Изд. ТПУ. - 2009. - с. 43-44.

14. Казьмина О.В., Верещагин В.И., **Мухортова А.В.,** Поплетнева Ю.В. Влияние механоактивации на процессы стеклообразования при получении пеностеклокристаллических материалов //Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья: Доклады X Юбилейной Всероссийской научно-практической конференции - Бийск. - 26-28 мая 2010. - Бийск: БТИ АлтГТУ. - 2010. - с. 79-82.

15. Казьмина О.В., **Мухортова А.В.,** Поплетнева Ю.В. Структура и свойства пеностеклокристаллических материалов //Современные техника и технологии: сборник трудов XVI Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых в 3-х томах - Томск, ТПУ. - 12-16 апреля 2010. - Томск: Изд. ТПУ. - 2010 - Т. 3. - с. 354-356.

16. Поплетнёва Ю.В., **Мухортова А.В.,** Казьмина О.В. Трепел как

перспективный материал для получения высокоэффективной теплоизоляции //Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов - Томск, ТПУ. - 12-14 мая 2010. - Томск: Изд. ТПУ. - 2010 - Т. 1. - с. 127-129.

17. Поплетнева Ю.В., **Мухортова А.В.**, Сулейманов И.С. Получение теплоизоляционных материалов на основе перлита Хасынского месторождения //Проблемы геологии и освоения недр: Труды XIV Международного симпозиума им. акад. М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 65-летию Победы советского народа над фашистской Германией в Великой Отечественной войне 1941-1945 гг. в 2-х томах - Томск, ТПУ. - 5-9 апреля 2010. - Томск: Изд. ТПУ. - 2010 - Т. 2. - с. 479-481.

18. Верещагин В.И., Казьмина О.В., Семухин Б.С., **Мухортова А. В.** Технология получения наноструктурированного пеностекла // Тезисы II международной конференции «Наноструктурные материалы-2010: Беларусь-Россия-Украина», 2010, С. 803.

19. Казьмина О.В., **Мухортова А.В.**, Семухин Б.С. Разработка составов и технологии получения новых пеностекольных материалов // Международная конференция по физической мезомеханике, компьютерному конструированию и разработке новых материалов. Томск 2011, - С.354-356.

20. **Мухортова А.В.**, Казьмина О.В. Исследование влияния структуры пеностеклокристаллических материалов на их свойства // XV Международный симпозиум студентов и молодых ученых им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоение недр», посвященный 110-летию со дня основания горного образования в Сибири. Т. 2. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – С. 577 – 579.

21. Казьмина О.В., Семухин Б.С., **Мухортова А.В.** Технология получения высокопрочного пеностекольного материала // 51 Международная конференция «Актуальные проблемы прочности», Харьков 16-20 мая 2011, С. 357.

22. Kazmina O., Simukhin B., Vereshcagin V., **Mukhortova A.** Strength factors for glass foam // SPSSM-4: 4th International Symposium on Structure – Property Relationships in Solid State Materials, June 24 – 29, 2012, Bordeaux, France. – P.109.

23. Kazmina O., Simukhin B., **Mukhortova A.** Strength factors for foam crystal glass materials // 19th European Conference on Fracture: Fracture Mechanics for Durability, Reliability and Safety, Kazan, Russia, 26-31 August, 2012 – P. 155.

24. Kazmina O., Simukhin B., **Mukhortova A.** Foam-Glass Crystal materials // The 7th International Forum on Strategic Technology IFOST 2012, September 17-21, Tomsk Polytechnic University. - V.1 - P. 308-311.