

На правах рукописи



Карионова Нина Петровна

**ПОРИСТЫЕ ВОЛЛАСТОНИТСОДЕРЖАЩИЕ
КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ
ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМИСТОГО СЫРЬЯ
С ПРИРОДНЫМИ И ТЕХНОГЕННЫМИ КОМПОНЕНТАМИ**

**Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов**

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Томск, 2013 г.

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов и наноматериалов
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего профессионального образования «Национального исследовательского
Томского политехнического университета»

Научный руководитель

Вакалова Татьяна Викторовна доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Козик Владимир Васильевич доктор технических наук, профессор
ФГБОУ ВПО Национальный исследова-
тельский Томский государственный
университет, зав. кафедрой неоргани-
ческой химии

Саркисов Юрий Сергеевич доктор технических наук, профессор
ФГБОУ ВПО Томский государствен-
ный архитектурно-строительный уни-
верситет, зав. кафедрой химии

Ведущая организация: ФГБУН институт физики
прочности и материаловедения СО
РАН, г. Томск

Защита состоится – **24 декабря 2013 г. в 14³⁰ час.** на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при ФГБОУ ВПО «Национальном исследовательском Томском политехническом университете» по адресу: 634050 г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Автореферат разослан **22 ноября 2013 г.**

Ученый секретарь
Диссертационного совета

Петровская Т.С..

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

К числу актуальных проблем, наиболее значительных для обеспечения стабильных условий функционирования производства современных керамических материалов, можно отнести поиск и использование нетрадиционных сырьевых материалов, исследование влияния различных факторов на процесс изготовления керамических изделий на основе инновационных ресурсосберегающих технологий.

Особую значимость в последнее время приобретает проблема повышения огнеупорности, химической и термической стойкости высокопористой керамики в сочетании с повышенной прочностью, что позволит расширить области ее традиционного использования.

Одним из путей повышения прочностных характеристик пористых керамических материалов может быть использование добавок армирующе-упрочняющего действия за счет неизометрического габитуса частиц кристаллической фазы, создающей игольчатый сросток в теле керамической матрицы, например, при использовании добавок волластонитовых пород. Другим путем повышения прочности высокопористой керамики может быть синтез такой кристаллической фазы непосредственно в теле керамической матрицы в однократном обжиге.

Использование как природного, так и синтезированного волластонита имеет большие перспективы для повышения качества керамических материалов, используемых как для теплоизоляции, так и для оснастки литейных агрегатов алюминиевой промышленности. Это связано с активной заменой в последнее время асбестосодержащих огнеупорных материалов, обладающих канцерогенными свойствами, на экологически чистые волластонитсодержащие керамические материалы. При этом улучшение эксплуатационных свойств футеровочных материалов волластонитового состава обеспечивается благодаря армирующему действию игольчатого габитуса кристаллов минерала волластонита, его высокой термостойкостью и химической стойкостью к расплавам алюминия.

В настоящее время накоплен значительный научный и практический опыт интенсификации процессов твердофазного синтеза волластонита. Однако ограниченность сырьевой базы, высокая температура синтеза (1100 – 1200 °С) и невысокий выход целевого продукта обуславливают актуальность проведения исследований в направлении активации твердофазных процессов синтеза волластонита по керамической технологии.

Работы, положенные в основу диссертационной работы, выполнялись в рамках госзадания «НАУКА» 3.3055.2011 «Разработка научных основ получения наноструктурированных неорганических и органических материалов», программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» (У.М.Н.И.К.) (2013 – 2014 гг.), Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы» (2010 – 2011 гг.).

Объект исследования – пористые волластонитсодержащие керамические материалы на основе кремнеземистого сырья с природными и техногенными добавками.

Предмет исследования – физико-химические процессы формирования структуры, физико-механических и теплофизических свойств керамических волластонитсодержащих материалов различной плотности на основе природного и техногенного высококремнеземистого сырья.

Цель работы заключается в разработке составов и технологии керамических материалов на основе композиций высококремнеземистого сырья с природными и техногенными компонентами для строительной и промышленной теплоизоляции, а также для керамической оснастки литейных агрегатов в цветной металлургии.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- исследование и анализ взаимосвязи особенностей вещественного состава и технологических свойств используемого природного и техногенного сырья: кремнеземистого (диатомита, опоки, маршалита, микрокремнезема); известкового (мела и известняка), алюмосиликатного (цеолитовых пород); вспученных перлита и вермикулита;

- исследование процессов синтеза волластонита на основе природного и техногенного сырья;

- разработка составов и технологии теплоизоляционной диатомитсодержащей керамики на основе природного и техногенного сырья Сибирского региона;

- разработка составов и исследование свойств алюмосиликатной керамики на основе диатомита с использованием псевдопластичного сырья со структурной пористостью порообразующего минерала (цеолитовых пород);

- регулирование пористости диатомитсодержащей керамики введением вспученного наполнителя;

- разработка составов и технологии керамических материалов на основе диатомита с волластонитовой связкой для промышленной теплоизоляции;

- разработка составов и технологии керамических материалов с волластонитовой кристаллической фазой в качестве литейной оснастки для разлива цветных металлов.

Научная новизна

1. Установлено, что химико-минералогический (чистота состава и наличие аморфизированной составляющей) и зерновой составы кремнеземистого сырья, а также различия в структурно-фазовых изменениях при их нагревании, определяют разную степень активности данного сырья в процессах твердофазного синтеза волластонита. Наиболее полно синтез волластонита происходит в смесях карбоната кальция (независимо от его природной формы) с аморфной (микрокремнеземом) и аморфно-кристаллическими (опокой и диатомитом) формами кремнеземистого сырья с выходом волластонита до 92 – 96 % (при температуре 1200 °С). В случае использования высокочистой аморфной кремнекислоты и природного кварцевого компонента в виде маршалита выход волластонита составляет не более 60 – 80 %.

2. Установлено, что механизм твердофазового синтеза волластонита определяется природой и дисперсностью покрываемого (кремнеземистого) компонента. Использование кремнезема в кристаллической (в виде маршалита с размером элементарных частиц от 1–3 до 10–15 мкм) и в аморфно-кристаллической формах - в виде опоки и диатомита (с частицами от 1,0–1,5 до 10–15 мкм) независимо от природы известковой составляющей обуславливает диффузионный синтез по схеме Яндера (кинетически описываемый уравнением Гинстлинга-Броунштейна). В случае применения аморфного кремнезема в наноразмерной форме (в виде микрокремнезема с дисперсностью частиц менее 0,1 – 0,5 мкм) наиболее вероятно протекание процесса по схеме анти-Яндера.

3. Установлено, что повышенная прочность пористых (с плотностью 1,1 – 1,8 г/см³) керамических материалов с волластонитовой кристаллической фазой обусловлена армирующим действием синтезированного волластонита удлиненно-призматического габитуса: с длиной иглы от 5 до 15 мкм – в композициях мела с микрокремнеземом (прочность на сжатие – 30 – 76 МПа), и частиц паутинообразной формы размером от 2 до 3 мкм – в композициях мела с диатомитом (28 – 46 МПа) и опокой (28 – 57 МПа).

Практическая значимость работы:

1. Предложен состав и способ получения шихты для синтеза волластонита (патент на изобретение № 2380340 РФ);

2. Разработаны составы и технология керамических материалов волластонитового состава для элементов литейной оснастки в технологии цветных металлов;

3. Разработаны составы и технология диатомито-вермикулитовой и диатомито-перлитовой теплоизоляционной керамики с волластонитовой связкой;

4. Разработаны составы и технология пористой керамики пониженной плотности для промышленной (с температурой службы до 1000 °С) и строительной теплоизоляции на основе диатомита с добавками вспученных перлитовой и вермикулитовой пород в качестве порообразующего компонента;

5. Разработаны составы и технология теплоизоляционной керамики для строительной теплоизоляции на основе диатомита на связке из цеолитовых пород с добавками вспученных перлита и вермикулита.

Реализация результатов работы

Технические решения по получению пористых керамических материалов из разработанных составов опробованы в опытно-промышленных условиях ООО «Сибирский силикатный центр» (г. Томск), что подтверждается актами об опробовании.

Личный вклад автора состоит в постановке задач исследования, выборе направлений и методов исследований, непосредственном участии при проведении экспериментальной работы, анализе и интерпретации полученных результатов.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на научно-технических конференциях и симпозиумах регионального, всероссийского и международного уровней: IX, X, XII, XIII Всероссийских научно-практических

конференциях «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (г. Томск, 2008, 2009, 2011, 2012 гг.); XII- XVI Международных научных симпозиумах им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2008 – 2012 гг.); XIV - XVI Международных научно-практических конференциях «Современные техника и технологии» (г. Томск, 2008 – 2010 гг.); Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (г. Москва, 2010 – 2013 гг.), VI Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск, 2009).

На защиту выносятся:

- Влияние химико-минералогического состава кремнеземистого сырья на структурно-фазовые превращения при его нагревании;
- результаты исследования процесса твердофазного синтеза волластонита на основе природных и техногенных компонентов;
- способы формирования пористой структуры керамических материалов на основе кремнеземистого (диатомита) сырья;
- составы и технология высокопористых теплоизоляционных керамических материалов, в том числе с волластонитовой связкой, на основе композиций диатомита с природными и техногенными компонентами;
- технологические разработки по получению высокопрочных, химически стойких керамических материалов волластонитового состава для элементов литейной оснастки разлива цветных металлов.

Публикации

Основные положения диссертации опубликованы в 22 работах, включая 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и 1 патент РФ на изобретение.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, основных выводов по работе, списка использованной литературы из 143 источников и приложений. Работа изложена на 171 странице машинописного текста, содержит 39 таблиц и 87 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении излагаются цель работы, обоснование актуальности темы исследований, сформулированы задачи для достижения поставленной цели, приводятся научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе (*Современные представления о физико-химических и технологических процессах получения керамических материалов различной плотности на основе природного и техногенного высококремнеземистого сырья*) приводятся требования к пористой керамике и области ее применения. Анализируются особенности формирования пористой структуры теплоизоляционных керамических материалов, способы повышения прочностных свойств высокопористых керамических структур, способы синтеза волластонита из природного и технического сырья.

В направлении синтеза волластонита различными способами проводятся исследования учеными разных научных школ (КНИТУ г. Казань, РХТУ им. Д. И. Менделеева г. Москва, ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН г. Москва, ЕТИ МГТУ «Станкин» г. Егорьевск, ТПУ г. Томск и др.). Это отражено в рабо-

тах таких российских ученых, как В. Д. Гладун, Л. В. Акатьева, В. Л. Балкевич, В. И. Верещагина, В. Н. Смиренской, С. А. Антипиной и др.

Во второй главе (Характеристика сырьевых компонентов, методы исследований и методология работы) представлены характеристики физико-химических и технологических свойств объектов исследования, методы и методики исследований исходных сырьевых материалов и полученных на их основе конечных продуктов.

В качестве перспективных сырьевых материалов для синтеза волластонитовой связки опробовались кремнеземистые (диатомит и опока Инзенского месторождения, маршалиты Елбашенского месторождения Новосибирской области и Александровского месторождения Челябинской области, микрокремнезем как отход ферросплавного производства, безводная кремниевая кислота в виде реактива квалификации ч.д.а.) и известковые (мел Инзенского месторождения и известняк Томской области) породы.

При разработке технологии высокоэффективных теплоизоляционных материалов создание высокопористых керамических структур обеспечивалось за счет использования в качестве основного сырьевого компонента природного высококремнеземистого материала с собственной высокопористой структурой – диатомитовой породы (Ульяновская обл.).

В качестве пороформирующих добавок использовались добавки цеолитовой породы Сахаптинского месторождения (Красноярский край), вспученные перлитовая порода Арагацкого месторождения и вермикулитовая породы Татарского месторождения (Красноярский край) (таблица 1).

Таблица 1 – Химический состав исследуемых сырьевых компонентов

Сырье	Содержание оксидов, мас. %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	C	Δm _{прк}
кремнеземистое сырье										
маршалит александровский	97,11	1,51	0,32	0,13	0,01	0,22	0,02	0,02	-	0,66
маршалит елбашенский	95,70	2,10	0,27	0,80	0,60	-	-	-	-	0,53
микрокремнезем	88,00	0,40	0,70	2,70	2,70	2,62	1,50	-	1,40	3,00
диатомит	86,44	5,30	1,60	0,74	0,53	-	-	-	-	5,39
опока	83,00	5,25	2,72	2,05	1,47	-	-	-	-	5,51
кремнекислота	> 99,00	< 1,00								
алюмосиликатное сырье										
цеолитовая порода	66,20	12,55	2,37	2,28	1,66	3,25	1,04	0,34	-	10,31
известковое сырье										
мел инзенский	1,64	0,60	0,17	54,40	0,12	-	-	-	-	42,30
известняк	нераств. остаток–3,72			53,14	0,29	следы			42,85	
вспученное сырье										
вермикулит	37,50	11,73	4,66	4,70	23,50	2,18		-	15,75	
перлит	73,86	12,75	1,19	2,10	2,00	5,32		-	2,78	

Таким образом, по химическому составу исследуемое кремнеземистое сырье отличается разным содержанием SiO₂, причем наиболее чистыми являются безводная кремниевая кислота и маршалит, содержание оксида кремния в

которых, составляет не менее 95 %, а в остальном сырье – микрокремнеземе, диатомите и опоке – от 88 до 83 %.

По минералогическому составу (по данным рентгеновского метода, термического анализа и инфракрасной спектроскопии) исследуемые кремнеземсодержащие компоненты можно условно разделить на три группы: *аморфное* кремнеземистое сырье, в котором кремнезем как порообразующая составляющая полностью представлен аморфной разновидностью (микрокремнезем и безводная кремниевая кислота); *аморфно – кристаллическое* сырье, в котором преобладающей фазой является аморфный кремнезем (70 – 80 %) с примесью до 10 – 15 % кристаллического кварца (опока и диатомит Инзенского месторождения); и *кристаллическое* сырье, сложенное преимущественно тонкодисперсным кварцем в случае маршалита Елбашенского и Александровского месторождений.

При изучении физико-химических особенностей и технологических свойств сырьевых материалов, масс и готовых изделий, а также процессов фазообразования в исследуемых объектах при нагревании в работе применялись физико-химические методы исследования: химический анализ, рентгеновский анализ (ДРОН-3М), комплексный термический анализ (дериватограф Paulik-Paulik-Erdey марки Q-1500 D, термоанализатор фирмы «Шимадзу» и дифференциально-сканирующий калориметр), ИК-спектроскопия (Nicolet 6700), оптическая и электронная микроскопия (SEM «НІТАСНІ S-570», РЭМ JSM-840 фирмы «Jeol») и др.

Приводится и обосновывается структурно-методологическая схема исследований.

В третьей главе (Исследование процессов твердофазного синтеза волластонита из природного и техногенного сырья) рассматриваются вопросы синтеза волластонита в смесях природного (диатомита, опоки, маршалита) и техногенного (микрокремнезема и безводной кремниевой кислоты) кремнеземистого сырья.

Установлено, что нагревание *кристаллического* сырья в виде маршалита во всем интервале используемых температур (от 600 до 1200 °С) не вызывает существенных структурно-фазовых изменений кремнезема в форме кварца. Повышение температуры нагрева до 1050 – 1200 °С *аморфно-кристаллического* сырья в виде опоки по данным рентгенофазового анализа вызывает появление метакристобалита (рисунок 1, кривая 2), что может быть обусловлено как трансформацией кварца, так и, главным образом, кристаллизацией аморфизированной кремнеземистой составляющей.

Подобные превращения установлены при нагревании до 1200 °С другого аморфно-кристаллического сырья – диатомита, однако по сравнению с опокой активная кристаллизация метастабильного кристобалита в диатомите фиксируется уже при температуре 1000 °С (рисунок 1, кривая 3).

Существенные различия в фазовых изменениях при нагревании замечены при нагреве *аморфных* технических продуктов – безводной кремниевой кислоты и микрокремнезема. При нагреве до температуры 1000 °С в обоих случаях, независимо от разновидности указанного сырья, доминирующим процессом яв-

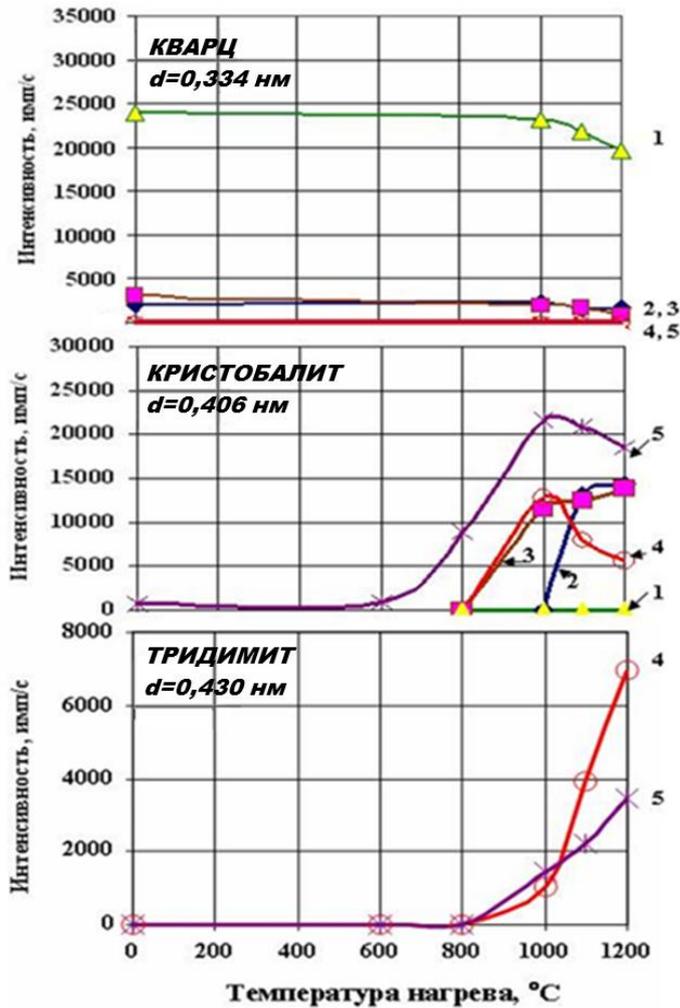


Рисунок 1 – Изменение интенсивности рентгеновских рефлексов кварца, кристобалита и тридимита в продуктах нагрева кремнеземистого сырья: 1 – маршалит; 2 – опока; 3 – диатомит; 4 – микрокремнезем; 5 – безводная кремнекислота

начая с температуры 600 °С (рисунок 1, кривая 5). Экстремальный характер зависимости интенсивности рентгеновских рефлексов метакристобалита в температурном интервале 800 – 1200 °С, как и в случае микрокремнезема, обусловлен процессами его частичной трансформации в тридимит.

Кристаллизация тридимита при нагревании микрокремнезема обусловлена присутствием в химическом составе микрокремнезема, являющегося отходом при производстве ферросилиция, оксидов некомплексообразующих катионов Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+3} , выступающих активными минерализаторами в процессе формирования тридимита.

Причина кристаллизации аморфного кремнезема в тридимит при нагревании безводной кремниевой кислоты, по всей вероятности, связана со способом ее получения, состоящим в прокаливании при температуре не выше 1000 °С геля кремнекислоты, получаемого разложением щелочных силикатов водным раствором соляной кислоты. Скорее всего, присутствие в безводной

ляется кристаллизация аморфизированной кремнеземистой составляющей в неупорядоченный метастабильный кристобалит. В частности, при термообработке аморфного микрокремнезема зафиксировано, что кристаллизация метастабильного кристобалита начинается в интервале температур от 800 до 1000 °С (рисунок 1, кривая 4).

При повышении температуры свыше 1000 °С на дифрактограммах обожженных образцов наблюдается уменьшение интенсивности и полуширины рентгеновских рефлексов кристобалита и формирование новой кристаллической фазы с диффузными рентгеновскими рефлексами при 0,430, 0,412 и 0,380 нм, которая диагностируется как неупорядоченный тридимит.

Что касается анализируемой кремниевой кислоты, то процессы кристаллизации аморфной фазы протекают более активно (в 2,5 – 3 раза) и при более низкой температуре, чем в микрокремнеземе – начи-

кремнекислоте остаточных катионов щелочных оксидов активирует процесс тридимитообразования при ее нагревании выше 1000 °С.

Таким образом, последовательность и интенсивность полиморфных превращений при нагревании кремнеземистого сырья объясняется особенностями

Таблица 2 – Компонентный состав и шифр масс для синтеза волластонита

Шифр состава	Компонентный состав, мас. %	
	кремнеземистый	известковый
CaO:SiO ₂ =1,0 (0,9)	37,5 (40,0)	62,5 (60,0)
М 1	диатомит	известняк
М 6		мел
М 2	опока	известняк
М 7		мел
М 3	микрокремнезем	известняк
М 8		мел
М 4	маршалит	известняк
М 9		мел
М 5	кремнекислота	известняк
М 10		мел

их химического и фазового составов. Различия в структурно-фазовых изменениях, сопровождающихся возникновением кварц-кристаллитовых (в случае диатомита и опоки), а также кристаллит-тридимитовых структур с различной степенью упорядоченности, в которых чередуются пакеты с кристаллитовым и тридимитовым типом укладки (в случае микрокремнезема и безводной кремнекислоты), будут определять, в перспективе, разную степень активности данного сырья в процессах синтеза раз-

личного рода силикатных соединений.

Исследование процессов синтеза волластонита проводилось в смесях исходных компонентов (таблица 2), стехиометрических по волластониту с молярным соотношением CaO:SiO₂ = 1,0 (48,25 мас. % CaO и 51,75 мас. % SiO₂), а также в смесях с избыточным содержанием кремнеземистого сырья с молярным соотношением CaO:SiO₂ = 0,9 (42,50 мас. % CaO и 57,50 мас. % SiO₂). При этом предполагалось, что некоторый избыток кремнезема необходим для смещения реакций синтеза силикатов кальция в сторону образования волластонита, а также для обеспечения полноты связывания CaO в силикаты кальция.

Исследование дериватографическим методом физико-химических процессов, протекающих при нагреве

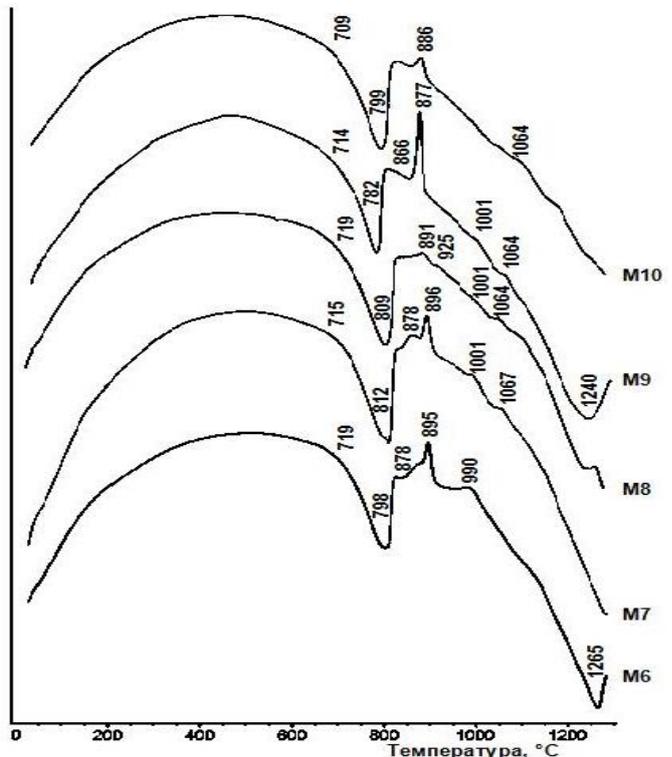


Рисунок 2 – ДТА-кривые исследуемых стехиометрических по волластониту составов мела с диатомитом (М6), опокой (М7), микрокремнеземом (М8), маршалитом (М9) и кремнекислотой (М10)

смесей кремнеземистого компонента с мелом до 1200 °С (рисунок 2) свидетельствует об определяющей роли природы кремнеземистой составляющей по сравнению с известковой (мелом или известняком) в твердофазовом синтезе волластонита. В частности выявлено, что наиболее интенсивно синтез протекает в смесях известкового компонента с диатомитом (М6) и опокой (М7), о чем свидетельствуют экзотермические эффекты в температурном интервале 990 – 1060 °С на кривых ДТА этих составов, по сравнению с маршалитом (М9), микрокремнеземом (М8) и безводной кремнекислотой (М10), в которых на протекание синтеза указывают лишь незначительные перегибы на кривых ДТА в интервале указанных температур.

Диагностика рентгеновским методом физико-химических процессов, протекающих в образцах из исследуемых волластонитовых смесей, обожженных в температурном интервале 1000 – 1200 °С с выдержкой при конечной температуре 1 ч, подтвердила, что в первую очередь полнота протекания процесса синтеза волластонита зависит от природы кремнеземистого сырья. Причем, установлено, что как в стехиометрических смесях, так и в смесях с избыточным содержанием кремнезема, независимо от вида кремнеземистого компонента, синтез волластонита не доходит до конца, поскольку в продуктах обжига на качественном уровне наряду с присутствием β - и α -волластонита зафиксировано присутствие двухкальциевого силиката в форме ларнита (β -2CaO·SiO₂), а также кристобалита и остаточного кварца.

Оценка влияния количественного содержания кремнеземистого компонента на процессы фазообразования в волластонитовых смесях свидетельствует о незначительной разнице в содержании кристобалита в стехиометрических смесях (CaO : SiO₂ = 1,0) и с избыточным содержанием кремнезема (CaO : SiO₂ = 0,9) при температурах 1000 – 1100 °С и о существенном снижении (в 3 раза) доли остаточного кварца в образцах из смеси с маршалитом (М9) после обжига при температуре 1200 °С за счет более полного связывания оксида кальция кремнеземом в волластонит (таблица 3).

Таблица 3 – Фазовый состав продуктов синтеза волластонита при 1200 °С

Композиции	$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$	Содержание фаз, %							Целостность образца после 2 мес.
		волластонит	кварц	кристобалит	тридимит	ларнит	свободный CaO	стеклофаза	
мел:диатомит	1,0	88,8	1,9	2,4	1,2	1,9	3,8	-	целый
	0,9	96,7	-	1,2	-	1,6	0,5	-	целый
мел:опока	1,0	91,1	-	1,7	1,3	1,9	4,0	-	целый
	0,9	92,9	2,0	2,3	0,8	1,6	0,4	-	целый
мел:микрокремнезем	1,0	96,0	-	0,7	1,3	1,6	0,4	-	целый
	0,9	95,9	2,2	-	-	1,6	0,3	-	целый
мел:маршалит	1,0	60,8	14,4	1,6	4,2	6,3	8,7	4,0	рассыпался
	0,9	71,4	6,3	4,2	1,3	3,9	0,4	12,5	целый
мел:кремнекислота	1,0	62,8	-	8,6	2,3	6,4	9,9	10,0	рассыпался
	0,9	81,1	1,6	6,2	1,6	2,3	0,4	6,8	целый

Визуальные наблюдения за изменениями обожженных образцов в процессе их хранения на воздухе показали, что одни образцы хранились длительное время без изменения целостности (разрушения), другие уже через 1 – 2 недели начинали постепенно самопроизвольно разрушаться. Это связано с незавершенностью процесса синтеза волластонита (присутствием в обожженных изделиях как промежуточного соединения – ларнита, так и не прореагировавшего оксида кальция, гидратация на воздухе которого является основной причиной разрушения изделий в процессе их хранения).

Прямые определения содержания свободного оксида кальция в обожженных изделиях из анализируемых составов показали, что присутствие в них свободного оксида кальция в количестве до 5 мас. % обеспечивает сохранность изделий при хранении. Кроме того, выявлено, что использование избыточного содержания кремнеземистого компонента ($\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0,9$) независимо от его природы в составе волластонитовых масс способствует более активному протеканию процесса синтеза, что сопровождается уменьшением содержания в образцах свободного CaO в 2,5 – 10 раз из смесей с малоактивными формами



Рисунок 3 – Электронные микроснимки продукта обжига при 1000°C смеси мела с микрокремнеземом

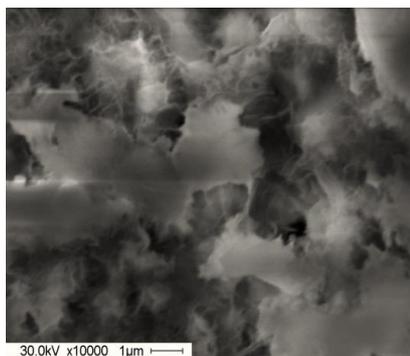


Рисунок 4 – Электронный микроснимок продукта обжига при 1200°C смеси опоки с мелом

кремнеземистого сырья (маршалитом) и сохранению целостности образцов практически из всех составов указанной серии.

На электронных микроснимках образцов с микрокремнеземом (состав М8), обожженных при температуре 1000°C , прослеживается формирование кристаллической фазы неизометрического габитуса с длиной иглы 2 – 5 мкм (рисунок 3). Повышение температуры синтеза до 1200°C обуславливает интенсивный рост кристаллов до 5 – 10 мкм в длину и до 1,5 – 2 мкм в поперечнике.

О наличии синтезированного волластонита в смесях мела с диатомитом (состав М6) или опокой (состав М7) при температуре синтеза 1200°C свидетельствует присутствие на микроснимках развитой сети частиц паутинообразной формы (рисунок 4).

Кинетические исследования процесса синтеза волластонита в изотермических условиях в температурном интервале $1000 - 1200^\circ\text{C}$ показали, что механизм твердофазного синтеза волластонита как в стехиометрических смесях ($\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1,0$), так и в смесях с избыточным содержанием кремнезема ($\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0,9$) определяется природой покрываемого (кремнеземистого) компонента.

Выявлено, что наибольший выход продукта (волластонита) в условиях изотермического нагрева при выдержке 1 час достигается при температуре

1200 °С в смесях мела с аморфно-кристаллическим кремнеземистым сырьем (диатомитом и опокой) независимо от соотношения кальциевой и кремнеземистой составляющей. Однако сопоставительный анализ данных свидетельствует о более активном развитии процесса в смесях с избыточным содержанием кремнеземистого компонента по сравнению со смесями, стехиометрическими по волластониту (с выходом волластонита в случае использования диатомита равным 0,635 и 0,804, в случае опоки – 0,638 и 0,803 соответственно).

Количественная обработка экспериментальных данных по кинетике выхода волластонита позволила определиться с механизмом твердофазного синтеза волластонита в смесях оксидного состава. Полученные результаты подтверждают сведения о том, что он (механизм) имеет диффузионный характер и протекает путем объемной диффузии реагентов через слой продукта реакции. Другое дело, что направление и скорость этой диффузии определяется природой реагентов.

По нашему мнению, в том случае, когда сырьевая смесь состоит из малоактивных кремнеземистых компонентов (маршалит), либо относительно мало подверженных термическим преобразованиям компонентов (диатомит и опока) справедлива модель Яндера, основанная на предположении об образовании продукта путем односторонней диффузии покрывающего компонента (оксида кальция) вглубь зерен (кремнезема), покрытых слоем продуктом. Если же покрываемый кремнеземистый компонент (микроремнезем) находится в высокоактивном аморфном состоянии с дисперсностью элементарных частиц, отвечающей наноразмерам, и имеет высокую концентрацию неравновесных дефектов, что значительно увеличивает диффузионную подвижность составных частей решетки, возможна диффузия частиц покрывающего компонента изнутри через слой продукта к его наружной поверхности (модель анти-Яндера).

Четвертая глава (*Разработка составов и технологии керамических материалов на основе композиций диатомита с природными и техногенными компонентами*) посвящена проектированию составов и разработке технологии керамических материалов для строительной и промышленной теплоизоляции, а также элементов литейной оснастки для разлива расплавов цветных металлов и сплавов.

При разработке технологии керамических материалов создание пористых керамических структур осуществлялось путем использования: а) основного сырьевого компонента с собственной высокопористой структурой – диатомитовой и цеолитовой пород; б) корректирующих природных и техногенных добавок пороформирующего действия – вспученных вермикулитовых и перлитовых пород; в) выгорающих добавок – древесных опилок; г) природных пластифицирующих добавок (тугоплавкой глины); д) комплексных временных технологических связей – водных растворов технического лигносульфоната, метилцеллюлозы, ортофосфорной кислоты, суперпластификатора СП-1.

Поскольку диатомитовая порода представляет собой тонкодисперсную рыхлую породу, которая при затворении водой достаточно зыбкая и обладает малой пластичностью, предполагалось, что добавка цеолитовой породы (от 10 до 50 мас. %) улучшит пластические свойства массы на стадии формования из-

делий за счет собственной микропористости и псевдопластичности, добавки вспученных перлита и вермикулита (от 10 до 30 мас. %) за счет собственной макропористости повысят пористость образцов после обжига. Для повышения общей пористости теплоизоляционных керамических материалов было решено наряду со вспученными перлитом и вермикулитом опробовать в качестве выгорающей добавки древесные опилки в количестве 5 – 20 % сверх 100 %.

Теоретический анализ поведения в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ диатомитовой породы без добавок и ее композиций с цеолитовой породой (от 20 до 30 мас.%), со вспученными вермикулитом и перлитом (от 20 до 30 мас.%) свидетельствует о том, что появление эвтектических расплавов при температурах 710 и 985 °С в исследуемых композициях в количестве до 50 мас. % будет обеспечивать протекание процесса жидкофазного спекания образцов при температурах 800 – 1000 °С.

Проведенные исследования свидетельствуют о возможности получения на основе композиций «диатомит – цеолит», «диатомит – вспученный перлит» и «диатомит – вспученный вермикулит» теплоизоляционных материалов, обладающих высокой прочностью при пониженной плотности (таблица 4).

Таблица 4 – Рекомендуемые составы керамических масс и физико-механические свойства теплоизоляционной керамики на основе диатомита

Состав массы, %	Оптимальная температура обжига, °С	Свойства образцов		
		усадка, %	плотность, г/см ³	мех. прочность, МПа
диатомит				
диатомит – 100	1000	9,2	0,77	7,6
диатомит – 100 опилки – 20	1000	5,4	0,60	3,1
композиция «диатомит - цеолит»				
диатомит – 70 – 90 цеолит – 10 – 30	1000	8,4 – 12,7	0,85 – 0,95	9,5 – 11,5
диатомит – 80 цеолит – 20 опилки – 20	1000	5,0	0,64	2,2
композиция «диатомит – вспученный вермикулит»				
диатомит – 80 – 90 вермикулит – 10 – 20	1000	4,8 – 5,6	0,74 – 0,85	5,3 – 5,5
диатомит – 70 вермикулит – 30	1000	5,3	0,42	2,1
композиция «диатомит – вспученный перлит»				
диатомит – 90 перлит – 10	1000	5,1	0,73	11,0
диатомит – 70 – 80 перлит – 20 – 30	1000	5,6 – 7,5	0,49 – 0,57	5,7 – 7,3

Установлено, что добавки вспученных перлита и вермикулита в количестве 20 – 30 мас. % являются более эффективными порообразующими компонентами, чем добавка цеолитовой породы при аналогичном содержании, что обеспечивает получение по пластичной технологии при температурах 950 –

1000 °С пористой керамики с объемной массой 0,6 – 0,8 г/см³ и ниже, теплопроводностью 0,12 – 0,33 Вт/(м·К) и механической прочностью с вермикулитовой добавкой до 5,5 МПа, с перлитовой – до 11 МПа (таблица 4).

Поскольку в случае оформления изделий по *пластичной технологии* на основе композиций малопластичного, зыбкого в увлажненном состоянии диатомита и вспученного вермикулита, необходимо улучшение формовочных свойств керамических масс. С этой целью в работе опробовалось пластифицирующее действие таких эффективных органических связующих добавок как технического лигносульфоната, метилцеллюлозы, суперпластификатора СП-1.

При этом керамические массы приготавливались путем увлажнения водным раствором пластифицирующей добавки непластичного вспученного компонента (вермикулита) с последующим введением сухой диатомитовой породы до образования пластичной массы. Такой способ приготовления массы обеспечивает равномерность распределения связующего и тесный контакт между увлажненной вспученной частицей и диатомитом.

Сопоставительный анализ свойств полученных образцов (таблица 5) свидетельствует в пользу применения раствора технического лигносульфоната (сульфитно-спиртовой барды), обеспечивающего получение изделий с четкой формой и повышенной прочностью после сушки и обжига по сравнению с другими используемыми связками.

Таблица 5 – Влияние вида связующей добавки на физико-механические свойства образцов пластичного формования на основе композиций диатомита с вермикулитом

Состав, мас. %	Температура обжига, Т°С	Свойства образцов на связке (сверх 100 %) из раствора					
		лигносульфоната (10 мас. %)		метилцеллюлозы (2 мас. %)		суперпластификатора СП-1 (1 мас. %)	
		ρ, г/см ³	σ _{сж} , МПа	ρ, г/см ³	σ _{сж} , МПа	ρ, г/см ³	σ _{сж} , МПа
диатомит – 90 вермикулит – 10	1000	0,78	6,2	0,78	6,0	0,76	5,3
диатомит – 80 вермикулит – 10 глина – 10	1000	0,81	5,4	0,72	3,1	0,81	5,1
диатомит – 80 вермикулит – 10 глина – 10 опилки–5 (сверх 100)	1000	0,74	3,5	0,70	2,7	0,74	3,3

Стремление повысить пористость теплоизоляционных керамических материалов на основе диатомитовой породы (с объемной массой менее 0,6 г/см³) влечет за собой необходимость увеличения доли порообразующего компонента (например, вспученного вермикулита) свыше 30 мас. %, что обусловило необходимость проведения исследований по получению пористой керамики по *полусухой технологии*. В качестве пороформирующего компонента в композициях с диатомитовой породой использовалась вспученная вермикулитовая порода в количествах от 20 до 70 мас. %.

С увеличением содержания вспученного компонента меняются функции диатомитовой породы – от основного сырьевого материала с собственной высокопористой структурой, ответственного за формирование пористой структуры керамической матрицы, до связующего компонента, пороформирующее действие которого оказывается в подчиненном положении по сравнению с аналогичным действием вспученного вермикулита.

Для улучшения прочностных характеристик керамических теплоизоляционных материалов на основе диатомита было решено синтезировать в них кристаллическую фазу упрочняющего действия в форме волластонита. При этом предполагалось, что неизометрический габитус частиц волластонита будет обеспечивать армирование керамического материала, увеличивая прочность готовых изделий.

В качестве исходного сырья для получения пористой керамики использовалась диатомитовая порода Инзенского месторождения в количествах от 50 до 90 мас. %, в качестве пороформирующего компонента – вспученный вермикулит в количестве 10 мас. %. Для синтеза волластонита во все керамические массы вводилось от 10 до 50 % мела Инзенского месторождения.

Синтез волластонитовой связки осуществляли при температуре 1000 – 1150 °С в однократном обжиге (в формованных образцах).

Принципиальная технологическая схема получения пористых волластонитсодержащих керамических и композиционных материалов на основе высококремнеземистого сырья с природными и техногенными компонентами представлена на рисунке 5, а свойства образцов для промышленной и строительной теплоизоляции – в таблице 6.

Таблица 6 – Рекомендуемые составы и свойства теплоизоляционной керамики основе диатомита с добавками

Состав массы, %	Температура обжига, °С	Свойства образцов		Аналог	
		плотность, г/см ³	прочность на сжатие, МПа	плотность г/см ³	прочность на сжатие, МПа
<i>диатомитовые</i>				<i>Диатомитовые</i>	
диатомит – 90 опилки – 10 лигносульфонат – 10*	1000	0,60	3,1	Д-600	
				0,53 – 0,63	0,6
<i>диатомито-вермикулитовые</i>					
диатомит – 30 – 80 вермикулит – 20 – 70 лигносульфонат – 10*	950-1000	0,55 – 0,70	1,5 – 2,5	аналогов нет	
<i>диатомито-вермикулитовые с волластонитовой связкой</i>					
диатомит – 60-90 мел – 10-40 вермикулит – 10* лигносульфонат – 10*	1100-1150	0,85 – 0,95	5,3– 8,5	аналогов нет	

Примечание: * – *сверх 100 мас. %*

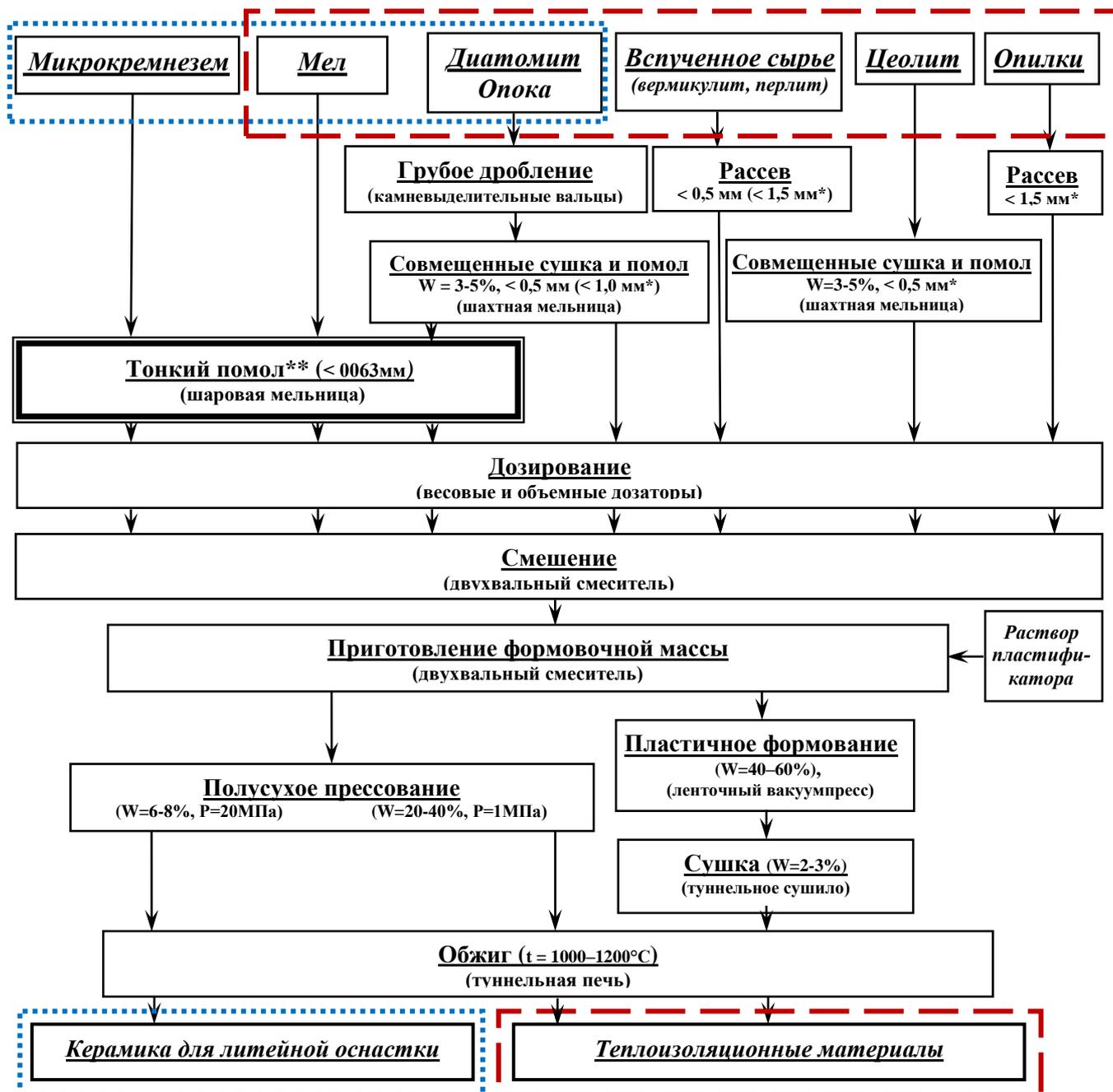


Рисунок 5 – Принципиальная технологическая схема получения пористых волластонит-содержащих керамических материалов:

* – показатели для пластичного формования; ** – приготовление шихты для синтеза волластонитовой связи

Анализ физико-механических свойств образцов из исследуемых составов (таблица 6) свидетельствует о том, что методом полусухого прессования возможно получение на основе диатомита с использованием в качестве добавки вспученного вермикулита (от 20 до 70 мас. %) теплоизоляционных керамических изделий с плотностью 600 – 650 кг/м³, теплопроводностью 0,18 – 0,25 Вт/(м·К) и с прочностью 1,5 – 2,5 МПа.

Формирование волластонитовой связи в композициях диатомита со вспученным вермикулитом позволяет рекомендовать полученные образцы в качестве пористых материалов с плотностью 0,85 – 0,95 г/см³, теплопроводно-

стью 0,343 – 0,381 Вт/(м·К) и прочностью от 5,0 до 8,5 МПа, перспективных для строительной и промышленной теплоизоляции с температурой службы до 1000 °С.

Исследование процессов синтеза волластонита в композициях диатомита, опоки и микрокремнезема с мелом позволило определиться с составами керамических масс для получения керамики *волластонитового состава* для использования ее в качестве футеровочного материала для литейной оснастки при получении цветных металлов, в частности алюминия, поскольку волластонит практически не смачивается расплавами алюминия, что исключает вероятность коррозионного разрушения керамики (таблица 7).

Таблица 7 – Рекомендуемые составы свойства керамики волластонитового состава для керамических элементов литейной оснастки

Состав массы, %	Температура обжига, °С	Свойства образцов оптимального состава		Требования к керамике для литейной оснастки			
		плотность, г/см ³	прочность на сжатие, МПа	плотность, г/см ³	прочность на сжатие, МПа		
<i>на основе диатомита</i>							
диатомит – 50-70 мел – 30-50	1100 – 1200	1,1 – 1,5	28 – 46	1,0 – 1,8	5 – 20		
<i>на основе опоки</i>							
опока – 50-70 мел – 30-50	1100 – 1200	1,3 – 1,7	28 – 57				
<i>на основе микрокремнезема</i>							
микрокремнезем–50-70 мел – 30-50	1000 – 1100	1,2 – 1,7	30 – 76				

Сопоставление эксплуатационных свойств разработанных керамических материалов свидетельствует об их повышенной прочности, в 3 – 3,5 раза превышающей требования, предъявляемые к аналогичным футеровочным материалам.

ВЫВОДЫ

1. По минералогическому составу исследуемые кремнеземсодержащие компоненты представляют собой *аморфное* кремнеземистое сырье, в котором кремнезем как фазообразующая составляющая полностью представлен наноразмерной (0,5 – 0,1 мкм) аморфной разновидностью (технические микрокремнезем и безводная кремниевая кислота); *аморфно – кристаллическое* сырье, в котором преобладающей фазой является аморфный кремнезем (70 – 80 % с размером частиц от 1,0 – 1,5 мкм до 10 – 15 мкм) с примесью до 10 – 15 % кристаллического кварца (опока и диатомит Инзенского месторождения); и *кристаллическое* сырье, сложенное тонкодисперсным (от 1 – 3 мкм до 10 – 15 мкм) кварцем (маршалита Елбашенского и Александровского месторождений).

2. Химический, минералогический (чистота состава и наличие аморфизированной составляющей) и зерновой составы кремнеземистого сырья, а также различия в структурно-фазовых изменениях в них при нагревании, сопровож-

дающихся возникновением кварц-кristобалитовых (в случае диатомита и опоки) или кристобалит-тридимитовых структур с различной степенью упорядоченности, в которых чередуются пакеты с кристобалитовым и тридимитовым типом укладки (в случае микрокремнезема) определяют разную степень активности данного сырья в процессах твердофазного синтеза волластонита.

3. Наиболее полно процесс синтеза волластонита происходит в смесях карбоната кальция (независимо от его природной формы – в виде известняка или мела) с аморфным (микрокремнеземом) и аморфно-кристаллическими (опокой и диатомитом) формами кремнеземистого сырья, с выходом волластонита до 90 – 96 % (при температуре 1200 °С). В случае использования технической высокочистой аморфной кремнекислоты и природного кварцевого компонента в виде маршалита выход волластонита составляет не более 60 – 80 % в зависимости от содержания кремнеземистого компонента в волластонитовой массе (в стехиометрии или в избытке).

4. Механизм твердофазного синтеза волластонита в стехиометрических оксидных смесях определяется главным образом природой и дисперсностью покрываемого (кремнеземистого) компонента. Использование кремнезема в кристаллической (в виде маршалита) или аморфно-кристаллической форме (в виде диатомита и опоки) независимо от природы кальциевой составляющей обуславливает диффузионный синтез по схеме Гинстлинга-Броунштейна. В случае применения аморфного кремнезема дисперсностью элементарных частиц менее 0,1 мкм в составе стехиометрической смеси наиболее вероятно протекание процесса по схеме анти-Яндера. Природа и дисперсность покрываемого компонента (оксида кальция) имеет подчиненное влияние на скорость синтеза волластонита.

5. При разработке технологии высокоэффективных теплоизоляционных материалов с температурой службы до 1000 °С создание *высокопористых* керамических структур на основе кремнеземистого сырья обеспечивается за счет использования в качестве основного сырьевого компонента природного материала с собственной высокопористой микроструктурой (опоки и диатомитовой породы). В качестве пористых добавок целесообразно использование природных и техногенных материалов с собственной высокопористой макроструктурой (вспученных вермикулитовой и перлитовой пород), а также со структурной пористостью порообразующего минерала (цеолитовой породы).

6. Разработанные составы композиций с содержанием вспученных компонентов до 30 мас. % обуславливают возможность формования изделий по пластичной технологии, что обеспечивает получение пористой керамики с плотностью 0,6 г/см³ и ниже и механической прочностью с вермикулитовой добавкой до 9 МПа, с перлитовой – до 10 МПа при температуре обжига (950 – 1000) °С. Использование добавки древесных опилок обеспечивает существенное понижение объемной массы (до (0,4 – 0,6) г/см³) изделий из данных композиций с прочностью до 2,5 – 3,0 МПа.

7. Повышение содержания вспученных компонентов с 30 до 70 мас. % в композициях с диатомитовой породой возможно только в случае формования изделий из полусухих масс. Обжиг при температуре 950 – 1000 °С полуфабри-

ката из смесей диатомита со вспученными перлитом и вермикулитом обеспечивает получение теплоизоляционных керамических изделий с плотностью 600 – 650 кг/м³ и с прочностью 1,5 – 2,5 МПа.

8. Повышение прочностных характеристик пористых керамических материалов на основе смесей диатомита и опоки со вспученным вермикулитом обеспечивается формированием в керамической матрице армирующего кристаллического сростка из частиц неизометрического габитуса за счет синтеза в изделиях волластонитовой связки. Создание волластонитовой связки предлагается осуществлять в однократном обжиге путем совмещения процессов синтеза волластонита за счет подшихтовки к кремнеземистому сырью (опоке, диатомиту, микрокремнезему) природного кальцийсодержащего компонента (известняка, мела) в количестве от 10 до 50 мас. % и обжига изделий в интервале температур 1100 – 1150 °С. Это обеспечивает получение керамических материалов с плотностью до 1,0 г/см³ с пределом прочности при сжатии до 12 МПа, перспективных для промышленной и строительной теплоизоляции.

9. Синтез волластонитовой связки в композициях реакционно-активного аморфного кремнеземистого сырья (диатомита, опоки и микрокремнезема) с известковым компонентом (мелом, известняком) обеспечивает получение химически стойкой к действию расплавов алюминия керамики волластонитового состава с плотностью 1,1 – 1,7 г/см³ и механической прочностью на сжатие в 3 – 3,5 раза превышающей требования, предъявляемые к материалам для литейной оснастки.

Основные результаты диссертационной работы отражены в следующих публикациях:

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Шляева, Н. П. (Карионова, Н. П.) Влияние структурно-минералогических особенностей кремнеземистого сырья на фазовые изменения при его нагревании / Т. В. Вакалова, В. М. Погребенков, Н. П. Шляева (Н.П. Карионова) // Новые огнеупоры : научно-технический и производственный журнал. — М. : ООО "Интермет инжиниринг", 2009. — № 1. — С. 18 – 22.

Shlyayeva, N. P. (Karionova, N. P.) Effect of structure and mineralogical features of silica raw material on phase changes during heating / T. V. Vakalova, V. M. Pogrebenkov, N. P. Shlyayeva (N. P. Karionova) // Refractories and industrial ceramics. – 2009. – Т. 50. – № 1. – С. 17 – 21.

2. Карионова, Н. П. Особенности твердофазного синтеза волластонита из природного и техногенного сырья / Т. В. Вакалова, Н. П. Карионова, В. М. Погребенков и др. // Новые огнеупоры : научно-технический и производственный журнал. — М. : ООО "Интермет инжиниринг", 2010. — № 8. — С. 36 – 42.

Karionova, N. P. Features of solid phase synthesis of wollastonite from natural and technogenic raw material / T.V Vakalova, N.P. Karionova, V.M. Pogrebenkov, V.I. Vereshchagin, V.V. Gorbatenko // Refractories and Industrial Ceramics. – 2010. – Т. 51. – № 4. – С. 295 – 301.

Патенты на изобретения:

3. Патент № 2380340 РФ, МПК С 04 В 33/24. Способ получения шихты для синтеза волластонита и ее состав / Т. В. Вакалова, В. М. Погребенков, Н. П. Шляева (Н. П. Карионова); заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Томский политехнический университет. – 2008147453/03; заявл. 01.12.2008; опубл. 27.01.2010, Бюл. № 3. – 5 с.

Статьи в сборниках научных трудов, другие публикации:

4. Карионова, Н. П. Эффективные теплоизоляционные керамические материалы на основе диатомитовых пород и другого силикатного сырья / Т. В. Вакалова, Н. П. Карионова, И. Б. Ревва, Н. А. Сенник // Новые огнеупоры : научно-технический и производственный журнал. — М. : ООО "Интермет инжиниринг", 2010. — № 4. — С. 44.

5. Карионова, Н. П. Пористая керамика с добавками вспученных перлита и вермикулита для промышленной изоляции / Т. В. Вакалова, Н. П. Карионова, И. Б. Ревва, В. С. Стрюков // Новые огнеупоры : научно-технический и производственный журнал. — М. : ООО "Интермет инжиниринг", 2011. — № 3. — С. 44 – 45.

6. Карионова, Н. П. Теплоизоляционные керамические материалы с использованием техногенного порообразующего сырья / Т. В. Вакалова, И. Б. Ревва, Н. П. Карионова // Новые огнеупоры : научно-технический и производственный журнал. — М. : ООО "Интермет инжиниринг", 2011. — № 3. — С. 45 – 46.

7. Карионова, Н. П. Теплоизоляционные керамические материалы на основе природного и вспученного алюмосиликатного сырья / Т. В. Вакалова, Н. П. Карионова, В. С. Стрюков // Новые огнеупоры : научно-технический и производственный журнал. — М. : ООО "Интермет инжиниринг", 2012. — № 3. — С. 58.

8. Карионова, Н. П. Высокопористые диатомитсодержащие керамические материалы на волластонитовой связке / Т. В. Вакалова, Н. С. Крашенинникова, Н. П. Карионова, Н. К. Абилябаева // Новые огнеупоры: научно-технический и производственный журнал. — М. : ООО "Интермет инжиниринг", 2013. — № 3. — С. 63 – 64.

9. Карионова, Н. П. Влияние природы кремнеземистого сырья на твердофазный синтез волластонита / Т. В. Вакалова, Н. С. Крашенинникова, Н. П. Карионова, В. М. Погребенков // Новые огнеупоры : научно-технический и производственный журнал. — М. : ООО "Интермет инжиниринг", 2013. — № 3. — С. 27.

10. Шляева, Н. П. (Карионова, Н. П.) Структурно-минералогические особенности природных и техногенных сырьевых материалов для синтеза волластонита / Н. П. Шляева, Н. А. Сенник ; науч. рук. Т. В. Вакалова // Современные техника и технологии : 14 Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых, г. Томск, 24-28 марта 2008 г. : труды : в 3 т. / Томский политехнический университет (ТПУ). — Томск, 2008. — Т. 2. — С. 218-219.

11. Шляева, Н. П. (Карионова, Н. П.) Синтез волластонита в стехиометрических смесях на основе природного и техногенного сырья / Н. П. Шляева ; науч. рук. Т. В. Вакалова // Химия и химическая технология в XXI веке : IX Всероссийская научно-практическая конференция студентов и аспирантов, Томск, 14-16 мая 2008 г.— Томск, 2008. — С. 78-79.

12. Шляева, Н. П. (Карионова, Н. П.) Фазовые изменения при нагревании природного и техногенного высококремнеземистого сырья / Н. А. Сенник, Н. П. Шляева (Н. П. Карионова) ; науч. рук. Т. В. Вакалова // 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, 2008. — С. 838-839.

13. Шляева, Н. П. (Карионова, Н. П.) Влияние структурно-фазовых особенностей природного и техногенного кремнеземистого сырья на твердофазовый синтез волластонита / Н. П. Шляева (Н. П. Карионова), Н. А. Сенник ; науч. рук. Т. В. Вакалова // Проблемы геологии и освоения недр : труды XIII Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 110-летию со дня рождения К. В.— Томск, 2009. — С. 869-871.

14. Шляева, Н. П. (Карионова, Н. П.) Твердофазный синтез волластонита по керамической технологии в смесях на основе природного и техногенного сырья / Н. П. Шляева (Н. П. Карионова), Н. А. Сенник ; науч. рук. Т. В. Вакалова // Химия и химическая технология в XXI веке : X Юбилейная всероссийская научно-практическая конференция студентов и аспирантов, г. Томск, 13-15 мая 2009 г. - Томск, 2009. — С. 82-83.

15. Шляева, Н. П. (Карионова, Н. П.) Пористая теплоизоляционная строительная керамика из природного сырья / Н. А. Сенник, Н. П. Шляева (Н. П. Карионова) ; науч. рук.

Т. В. Вакалова // Перспективы развития фундаментальных наук : труды VI Международной конференции студентов и молодых ученых, Томск, 26 - 29 мая 2009 г. : в 2 т. — Томск, 2009. — Т. 1. — С. 472-474.

16. Карионова, Н. П. Возможности получения пористых керамических материалов на основе диатомовых пород и другого природного сырья / Н. А. Сеник, Н. П. Карионова, Т. В. Стрюков ; науч. рук. Т. В. Вакалова // Проблемы геологии и освоения недр : труды XIV Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 65-летию Победы советского народа над фашистской Германией в Великой Отечественной войне 1941-1945 гг., Томск, 5-9 апреля 2010 г.— Томск, 2010. — Т. 2. — С. 515-517.

17. Карионова, Н. П. Процессы твёрдофазного синтеза волластонита на основе природного и техногенного сырья / Н. П. Карионова ; науч. рук. Т. В. Вакалова // Современные техника и технологии : сборник трудов XVI Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 12-16 апреля 2010 г — Томск, 2010. — Т. 2. — С. 149-151.

18. Карионова, Н. П. Исследование возможности получения эффективных теплоизоляционных керамических материалов на основе природного кремнеземистого сырья / Н. П. Карионова ; науч. рук. Т. В. Вакалова // Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием, Томск, 11-13 мая 2011 г. : в 2 т. — Томск, 2011. — Т. 1. — С. 50-51.

19. Карионова, Н. П. Теплоизоляционные керамические материалы на основе природного сырья / Н. П. Карионова, В. С. Стрюков ; науч. рук. Т. В. Вакалова // Проблемы геологии и освоения недр : труды XV Международного симпозиума им. академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 110-летию со дня основания горно-геологического образования в Сибири : в 2 т. — 2011. — Т. 2. — С. 555 – 557.

20. Карионова, Н. П. Синтез волластонита в теплоизоляционных материалах / Н. П. Карионова ; науч. рук. Т. В. Вакалова // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XIII Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л. П. Кулева студентов и молодых ученых с международным участием: в 2 т. — 2012. — Т. 1. — С. 67 – 69.

21. Карионова, Н. П. Теплоизоляционные материалы на основе глинистого сырья и вспученного материала / Н. П. Карионова ; науч. рук. Т. В. Вакалова // Проблемы геологии и освоения недр : труды XVI Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, Томск, 2-7 апреля 2012 г. — Томск, 2012. — Т. 2. — С. 656-658.

22. Карионова, Н. П. Особенности твердофазового синтеза волластонита с использованием маршалита / Н. П. Карионова, Н. К. Абильбаева // Проблемы геологии и освоения недр : труды XVII международного симпозиума им. Академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 150-летию со дня рождения академика В. А. Обручева и 130-летию со дня рождения академика М. А. Усова, основателей Сибирской горно-геологической школы. — Томск:, 2013. — Т. 2. — С. 668 – 669.