

Научная статья
УДК 542.65
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.033

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОЛЛАСТОНИТОВЫХ ДОБАВОК НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Софья Максимовна Шишаева¹, Анастасия Дмитриевна Николаева²

^{1, 2}Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»,
Санкт-Петербург, Россия

¹shishaeva.sofya@gmail.com

²nkvitova@list.ru

Аннотация

Проведено экспериментальное исследование влияния введения природного и синтетического волластонита в количестве 0,1–0,5 % на усадку и прочность образцов керамической плитки после обработки при 1040 °С. Установлено, что 0,1 % природного волластонита ВП-2 обеспечивает двукратный рост прочности (до 24,5 МПа) при умеренной усадке (0,02 см), синтетический волластонит с содержанием аморфного SiO₂ также увеличивает плотность и прочность, а высококристаллический синтетический волластонит минимизирует геометрические деформации. Введение волластонита также улучшает качество и снижает брак до 0 %.

Ключевые слова:

волластонит, керамические материалы, прочность на сжатие, микроармирование

Для цитирования:

Шишаева С. М., Николаева А. Д. Исследование влияния волластонитовых добавок на прочностные свойства керамических материалов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 174–178. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.033.

Original article

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF WOLLASTONITE ADDITIVES ON THE STRENGTH PROPERTIES OF CERAMIC MATERIALS

Sofya M. Shishaeva¹, Anastasia D. Nikolaeva²

^{1, 2}Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University)", Saint Petersburg, Russia

¹shishaeva.sofya@gmail.com

²nkvitova@list.ru

Abstract

An experimental study of the effect of the introduction of natural and synthetic wollastonite in the amount of 0.1–0.5 % on the shrinkage and strength of ceramic tile samples after treatment at 1040 °C. It was found that 0.1 % of natural VP-2 wollastonite provides a twofold increase in strength (up to 24.5 MPa) with moderate shrinkage (0.02 cm), synthetic wollastonite with an amorphous SiO₂ content also increases density and strength, and highly crystalline synthetic wollastonite minimizes geometric deformations. The introduction of wollastonite also improves quality and reduces waste to 0 %.

Keywords:

wollastonite, ceramic materials, compressive strength, micro-reinforcement

For citation:

Shishaeva S. M., Nikolaeva A. D. Investigation of the effect of wollastonite additives on the strength properties of ceramic materials // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 174–178. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.033.

Введение

В последнее время одним из востребованных легирующих материалов становится волластонит. Для многих веществ и материалов, например для керамической плитки, особый интерес представляют его физико-механические и термические свойства [1]. Волластонит получают как из природного горного сырья, так и синтетическим путем из солей или оксидов кальция и кремния.

В то же время одним из перспективных направлений переработки отходов содового производства может быть, на взгляд авторов исследований [2–4], получение новых продуктов, например, силикатов кальция, в том числе волластонита, используемых в различных областях промышленности: в производстве композитных материалов, пластмасс, шин, красок, керамики, а также в цветной металлургии, медицине и пищевой промышленности.

В строительной керамике формирование оптимальной структуры матрицы является главной характеристикой, обеспечивающей прочность, морозостойкость и теплоизоляционные свойства изделий. Волластонит — природный или синтетический метасиликат кальция CaSiO_3 с игольчато-волокнистой структурой — выступает эффективным микроармирующим компонентом, способным перераспределять пористость матрицы в сторону промежуточных (0,5–10 мкм) пор и снижать долю опасных (> 10 мкм) и резервных (> 200 мкм) пор на 40–43 %, что приводит к повышению прочности на сжатие в 1,5 раза, уменьшению водопоглощения и увеличению морозостойкости [5].

В технической (огнеупорной) керамике тонкодисперсный волластонит также проявляет себя как минерализующая добавка: при содержании до 3 % он не нарушает процессы спекания, обеспечивая прочность на сжатие 32,9–37,7 МПа и температурный коэффициент линейного расширения $(6,05\text{--}7,24) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для составов с мелом, трепелом, кальцийсодержащими отходами и природным волластонитом при обжиге 1050–1150 °C [6].

К тому же волластонит эффективно снижает расширение облицовочных и кладочных керамических изделий, т. к. при 1050 °C щелочные оксиды (R_2O) не вступают с ним в реакцию, а аморфные продукты распада глинистых минералов частично растворяются в жидкой фазе и кристаллизуются при охлаждении, формируя каркас, препятствующий расширению [7]. Практика также показывает, что введение волластонита в количестве 15–20 % в керамические массы позволяет использовать до 85 % техногенного сырья при сохранении высоких эксплуатационных характеристик, что обеспечивает экономическую эффективность [8].

Наряду с волластонитом, для формирования развитой пористой структуры исследуются органосодержащие добавки и многослойные углеродные нанотрубки: так, микродисперсии шунгита и многослойных нанотрубок демонстрируют способность создавать стабильные микропористые каркасы и повышать прочность и морозостойкость керамики [9]. Активные пластификаторы и органоминеральные наномодификаторы, включая суперпластификатор С-3, способствуют улучшению формовочных свойств и управляемому выгоранию органической составляющей, что дополнительно регулирует пористость и структуру матрицы [10].

Результаты исследований

Для изучения влияния волластонита на основные свойства керамической плитки готовился ряд образцов из фритты и 3 различных по характеристикам видов синтетического волластонита, один из которых был получен по традиционным технологиям (ВП-2) и 2 по низкотемпературному синтезу из отходов содового производства (В и В44).

Фритта с составом: SiO_2 — 50–70 %, Al_2O_3 — 10–30 %, Na_2O — 0–10 %, K_2O — 0–10 %, B_2O_3 — 5–12 %, высушивалась до постоянной массы, после чего измельчалась и просеивалась через сито с шириной ячейки 250 мм. Полученный порошок отбирался в количестве 10 г. Для изготовления образцов с волластонитом бралось 9,9 г шихты и 0,1 г волластонита и 9,5 г шихты и 0,5 г волластонита. После отбора порошок засыпался в пресс-форму и спрессовывался под давлением 80 кгс/см². Для каждого образца измерялись ширина (диаметр) и высота. Образцы прокаливались при температуре 1040 °C в течение 40 мин. После прокалики для каждого образца опять измерялись диаметр и высота. С помощью склерометра для каждого образца измерялась прочность.

Изучение образцов, полученных из одной фритты и модифицированных тремя типами волластонита, показало четкую зависимость как прочности, так и усадки плитки от количества (0,1 % и 0,5 %) и природы самой добавки. Контрольные образцы без волластонита имели минимальную линейную усадку ($\approx 0,01$ см по диаметру и высоте) и низкую прочность 12,9–13,9 МПа, что задает отправную точку для сравнения (табл. 1 и 2).

Таблица 1

Размеры образца до и после температурной обработки

Название образца	Диаметр до проковки, см	Высота до проковки, см	Диаметр после проковки, см	Высота после проковки, см	Изменение диаметра после проковки, см	Изменение высоты после проковки, см
ОБ	4,00	0,42	4,01	0,41	0,01	0,01
ОБ	4,00	0,41	3,99	0,40	0,01	0,01
ОБ	4,00	0,42	4,00	0,41	0,01	0,01
ВП-2 0,1	4,03	0,39	4,01	0,38	0,02	0,01
ВП-2 0,1	4,03	0,40	4,01	0,38	0,02	0,02
ВП-2 0,5	4,03	0,40	4,01	0,39	0,02	0,01
ВП-2 0,5	4,03	0,41	4,01	0,40	0,02	0,01
В 0,1	4,03	0,40	3,99	0,38	0,04	0,02
В 0,1	4,03	0,41	4,02	0,39	0,01	0,02
В 0,5	4,03	0,36	4,01	0,36	0,02	0,00
В 0,5	4,03	0,39	4,00	0,38	0,03	0,01
В44 0,1	4,03	0,36	4,01	0,38	0,02	0,02
В44 0,1	4,03	0,39	4,02	0,38	0,01	0,01
В44 0,5	4,03	0,39	4,01	0,39	0,02	0,00
В44 0,5	4,03	0,41	4,03	0,41	0,00	0,00

Таблица 2

Прочность образцов после обработки

Название образца	Прочность, МПа
ОБ	12,9
ОБ	13,8
ОБ	13,9
ВП-2 0,1	23,3
ВП-2 0,1	24,5
ВП-2 0,5	20,4
ВП-2 0,5	23,8
В 0,1	19,0
В 0,1	15,9
В 0,5	20,4
В 0,5	18,8
В44 0,1	16,5
В44 0,1	17,1
В44 0,5	17,9
В44 0,5	15,3

При введении 0,1 % природного волластонита ВП-2 прочность возрастала почти вдвое (23,3–24,5 МПа), а усадка по диаметру и высоте увеличивалась до 0,02 см. Увеличение количества вносимой добавки до 0,5 % приводило к небольшому снижению прочности (20,4–23,8 МПа) при сохранении такой же усадки. Рост механической прочности связан с игольчато-волокнутой морфологией природного волластонита, который выполняет роль внутреннего армирующего каркаса и одновременно ускоряет жидкофазное спекание за счет легкоплавких оксидов, однако избыток волластонита частично нарушает оптимальный баланс стекло- и кристаллической фаз, что и объясняет небольшое падение прочности при 0,5 %.

Синтетический волластонит марки «В», содержащий аморфный оксид кремния, показывает снижение значения прочности: 0,1 % добавки подняло прочность до 15,9–19,0 МПа, а 0,5 % — до 18,8–20,4 МПа; при этом максимальная усадка по диаметру достигала 0,04 см. Аморфный SiO₂ при 1040 °С, образует более

вязкий расплав, который заполняет поры и плотнее стягивает структуру, что усиливает как спекание, так и усадку. Постепенное насыщение расплава кремнеземом объясняет, почему рост дозировки с 0,1 до 0,5 % дает лишь умеренное дополнительное увеличение прочности, но уменьшает разброс значений.

Синтетический кристаллический волластонит «В44» проявил наименьшую реакционную способность: при 0,1 % прочность составила 16,5–17,1 МПа, а при 0,5 % — 15,3–17,9 МПа; усадка же оставалась минимальной (0–0,02 см). Кристаллическая структура «В44» хуже растворяется в стеклофазе, поэтому жидкофазное спекание идет менее интенсивно; армирующий эффект сохраняется, но из-за меньшего объема сформированной стеклофазы прирост плотности и прочности ограничен, а геометрическая стабильность изделий выше.

Наибольший прирост прочности при небольшом увеличении усадки обеспечивает природный волластонит ВП-2; максимальную комбинацию «прочность – плотность» при заметной усадке дает синтетический волластонит «В», обогащенный аморфным SiO₂; а минимальная усадка при умеренном усилении прочности достигается с высококристаллическим синтетическим волластонитом «В44». Различия объясняются соотношением кристаллической и аморфной составляющих, влияющих на количество и вязкость жидкой фазы при 1040 °С, а также морфологией частиц, определяющей эффект микроармирования.

Было отмечено, что при введении волластонита улучшается белизна, происходит уменьшение внутренних напряжений, выравниваются коэффициенты линейного термического расширения массы. Игольчатая форма зерна волластонита действует как связующий наполнитель и увеличивает стойкость к растрескиванию, что приводит к снижению количества холодного треска. В образцах, изготовленных без применения волластонита, количество брака составило 25 %. В образцах с волластонитом количество брака составило 0 %.

Список источников

1. Готлиб Е. М., Соколова А. Г., Гимранова А. Р. Исследование влияния волластонита на свойства керамических изделий // Экономика строительства. 2023. № 9. С. 149.
2. Николаева А. Д., Чеботарева О. Рециклинг содержимого «белых морей» // Материалы XI Междунар. конф. «Неделя науки – 2021» (Санкт-Петербург, 7–9 апреля 2021 г.). СПб., 2021. С. 120.
3. Николаева А. Д., Логинов С. В. Получение волластонита из содержимого «белых морей» // Материалы XII Междунар. конф. «Неделя науки – 2022» (Санкт-Петербург, 20–22 апреля 2022 г.). СПб., 2022. С. 42.
4. Николаева А. Д. Разработка технического решения по утилизации содержимого дистиллерной жидкости содового производства // Материалы Всерос. конф. «Традиции и инновации» (Санкт-Петербург, 1–3 декабря 2021 г.). СПб., 2021. С. 131.
5. Лукутцова Н. П., Васюнина С. В., Пыкин А. А. и др. Influence of organo-mineral additive based on wollastonite on properties and structure of construction ceramics // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2017. № 12. С. 38–44.
6. Попов Р. Ю., Дятлова Е. М., Самсонова А. С. и др. Influence of mineralizing additives on the structure and properties of ceramics based on synthetic wollastonite // Материалы XIV Междунар. науч.-техн. конф. «Приборостроение – 2021». Минск, 2021. С. 326–327.
7. Абдрахимов В. З. Волластонит в керамических материалах // Огнеупоры и техническая керамика. 2006. № 7. С. 41–47.
8. Абдрахимов В. З., Абдрахимова Е. С. Использование волластонитосодержащих масс в производстве облицовочных плиток на основе отходов производств // Комплексное использование минерального сырья. 1988. № 3. С. 73–76.
9. Пыкин А. А., Лукутцова Н. П., Калугин А. А., Мелешкевич В. И. Влияние органо-минеральных наномодификаторов на основе шунгита на структуру и прочность керамического камня // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2015. № 1. С. 50–55.
10. Яковлев Г. И., Гинчицкая Ю. Н., Кизиниевич О. и др. Строительная керамика, модифицированная дисперсиями многослойных углеродных нанотрубок // Строительные материалы. 2017. № 1–2. С. 10–13.

References

1. Gotlib E. M., Sokolova A. G., Gimranova A. R. Issledovanie vliyaniya wollastonita na svoystva keramicheskikh izdeliy [Influence of wollastonite on properties of ceramic products] // Ekonomika stroitel'stva. 2023, no. 9, p. 149. (In Russ.).
2. Nikolaeva A. D., Chebotareva O. Recycling of “white sea” brine contents // Proc. XI Int. Sci.-Tech. Conf. “Nedelya nauki – 2021” (St. Petersburg, 7–9 Apr. 2021). St. Petersburg, 2021, p. 120. (In Russ.).

3. Nikolaeva A. D., Loginov S. V. Production of wollastonite from “white sea” brine contents // Proc. XII Int. Sci.-Tech. Conf. “Nedelya nauki – 2022” (St. Petersburg, 20–22 Apr. 2022). St. Petersburg, 2022, p. 42. (In Russ.).
4. Nikolaeva A. D. Development of a technical solution for utilization of soda-plant distillery waste brine // Proc. All-Russ. Conf. “Traditsii i innovatsii” (St. Petersburg, 1–3 Dec. 2021). St. Petersburg, 2021, p. 131. (In Russ.).
5. Lukutsova N. P., Vasyunina S. V., Pykin A. A. et al. Influence of organo-mineral additive based on wollastonite on properties and structure of construction ceramics // Vestnik BSTU im. V. G. Shukhova. 2017, no. 12, pp. 38–44. (In Russ.).
6. Popov R. Yu., Dyatlova E. M., Samsonova A. S. et al. Influence of mineralizing additives on the structure and properties of ceramics based on synthetic wollastonite // Proc. XIV Int. Sci.-Tech. Conf. “Priborostroenie — 2021”. Minsk, 2021, pp. 326–327. (In Russ.).
7. Abdrakhimov V. Z. Wollastonite in ceramic materials // Ogneupory i tekhnicheskaya keramika. 2006, no. 7, pp. 41–47. (In Russ.).
8. Abdrakhimov V. Z., Abdrakhimova E. S. Use of wollastonite-bearing masses in production of facing tiles from industrial wastes // Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya. 1988, no. 3, pp. 73–76. (In Russ.).
9. Pykin A. A., Lukutsova N. P., Kalugin A. A., Meleshkevich V. I. Influence of organo-mineral nanomodifiers based on shungite on structure and strength of ceramic stone // Vestnik BSTU im. V. G. Shukhova. 2015, no. 1, pp. 50–55. (In Russ.).
10. Yakovlev G. I., Ginchitskaya Yu. N., Kiziniyevich O. et al. Construction ceramics modified with dispersions of multi-walled carbon nanotubes // Stroitel'nye materialy. 2017, no. 1–2, pp. 10–13. (In Russ.).

Информация об авторах

С. М. Шишаева — студент;
А. Д. Николаева — аспирант.

Information about the authors

S. M. Shishaeva — student;
A. D. Nikolaeva — Graduate Student.

Статья поступила в редакцию 18.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 18.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.