

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, МЕТАЛЛУРГИЯ
MATERIALS SCIENCES AND ENGINEERING, METALLURGY

<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-4-271-284>

УДК 621.762



Оригинальная статья

Е. Е. Петюшик¹, И. В. Фомихина^{2*}, А. А. Дробыш³

¹*Государственное научно-производственное объединение порошковой металлургии
Национальной академии наук Беларусь, ул. Платонова, 41, 220005, Минск, Республика Беларусь*

²*Государственное научное учреждение «Институт порошковой металлургии
имени академика О. В. Романа» Национальной академии наук Беларусь,
ул. Платонова, 41, 220005, Минск, Республика Беларусь*

³*Белорусский национальный технический университет,
пр. Независимости, 65, 220013, Минск, Республика Беларусь*

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ
И СВОЙСТВ ПОРИСТЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА
В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ**

Аннотация. Представлены результаты исследования структуры и свойств двух составов пористых композиционных материалов системы CaO–MgO–FeO(Fe_2O_3)–Al₂O₃–SiO₂ на основе базальтового волокна, сформированных в процессе термоциклирования. Изготовленные из шихты I состава образцы имели следующую структуру: базальтовое волокно (37 мас.%) + муллитокремнеземистое волокно (19 мас.%) + модификатор Al₂(SO₄)₃ в качестве связки (11 мас.%) + порообразователь (19 мас.%) + фарфор в качестве упрочнителя (4 мас.%) + пластификатор (11 мас.%); II состава: базальтовое волокно (52 мас.%) + SiO₂ (15 мас.%) + порообразователь (1 мас.%) + фарфор (алюмосиликат) в качестве упрочнителя (6,5 мас.%) + пластификатор (КМЦ, 6,5 мас.%) + известняковая мука (карбонат кальция, CaCO₃, 19 мас.%). Термоциклирование проводилось в трех диапазонах температур 750–770 °C, 1025–1075 °C, 1070–1090 °C с целью получения определенных структуры и свойств композитов, спрессованных под давлением 20, 40 и 60 МПа. Для контроля морфологии поверхности, изменения фазового состава, аморфности и параметров тонкой структуры, пористости, проницаемости и прочностных свойств проводили оценку образцов на каждом цикле процесса. На основе установленных закономерностей структурообразования предложены режимы формирования порового пространства с сохранением пористости не ниже 45 %, прочности – 5–25 МПа, усадки в процессе спекания – не более 20 %. Исследованные композиционные материалы могут быть использованы для создания фильтрующих элементов систем разделения, очистки, преобразования жидких и газообразных сред.

Ключевые слова: базальтовое волокно, термоциклирование, спекание, силлимантит, аортит, пористость, проницаемость

Благодарности: работа выполнена в рамках задания 4.1.34 «Разработка и исследование керамических материалов с жесткой системой микрофильтрационных транспортных пор на основе базальтовых волокон» Государственной программы научных исследований «Материаловедение, новые материалы и технологии» на 2021–2025 годы, подпрограмма «Многофункциональные и композиционные материалы».

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Информация об авторах: Петюшик Евгений Евгеньевич – доктор технических наук, профессор, заместитель генерального директора по научной работе Государственного научно-производственного объединения порошковой металлургии Национальной академии наук Беларусь, <https://orcid.org/0009-0002-2709-1398>, e-mail: Pet65@bk.ru; Фомихина Ирина Викторовна – доктор технических наук, доцент, заведующий лабораторией металлофизики Государственного научного учреждения «Институт порошковой металлургии имени академика О. В. Романа» Национальной академии наук Беларусь, <https://orcid.org/0009-0007-2164-412X>, e-mail: ivfom@tut.by; Дробыш Алексей Анатольевич – кандидат технических наук, доцент, декан инженерно-педагогического факультета Белорусского национального технического университета, <https://orcid.org/0000-0001-6930-1213>, e-mail: ipf-ipo@bntu.by

Вклад авторов: *Петюшук Евгений Евгеньевич* – обоснование концепции, разработка дизайна экспериментального исследования, формулировка выводов, редактирование текста рукописи; *Фомихина Ирина Викторовна* – обоснование концепции, проведение инструментальных исследований, систематизация результатов, написание текста рукописи, формулировка выводов; *Дробыш Алексей Анатольевич* – обоснование концепции, разработка дизайна экспериментального исследования, проведение эксперимента, интерпретация результатов исследования.

Для цитирования: Петюшук, Е. Е. Закономерности формирования структуры и свойств пористых композитов на основе базальтового волокна в процессе термоциклирования / Е. Е. Петюшук, И. В. Фомихина, А. А. Дробыш // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. – 2025. – Т. 70, № 4. – С. 271–284. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-4-271-284>

Поступила в редакцию: 08.04.2025

Доработанный вариант: 15.07.2025

Утверждена к публикации: 03.12.2025

Подписана в печать: 19.12.2025

Original article

Evgeny E. Petyushik¹, Irina V. Fomikhina^{2*}, Aleksey A. Drobys³

¹*State Scientific and Production Association of Powder Metallurgy of the National Academy of Sciences of Belarus,
41, Platonov St., 220005, Minsk, Republic of Belarus*

²*State Scientific Institution “Institute of Powder Metallurgy named after Academician O. V. Roman”*

of the National Academy of Sciences of Belarus, 41, Platonov St., 220005, Minsk, Republic of Belarus

³*Belarusian National Technical University, 65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus*

REGULARITIES OF FORMATION OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF POROUS COMPOSITES BASED ON BASALT FIBER IN THE PROCESS OF THERMOCYLING

Abstract. The results of studying the structure and properties of two compositions of porous composite materials of the CaO–MgO–FeO(Fe₂O₃)–Al₂O₃–SiO₂ system based on basalt fiber formed during thermal cycling are presented. The samples made from the mixture of composition I had the following structure: basalt fiber (37 wt.%) + mullite-silica fiber (19 wt.%) + modifier Al₂(SO₄)₃ as a binder (11 wt.%) + blowing agent (19 wt.%) + porcelain as a hardener (4 wt.%) + plasticizer (11 wt.%); II composition: basalt fiber (52 wt.%) + SiO₂ (15 wt.%) + blowing agent (1 wt.%) + porcelain (aluminosilicate) as hardener (6.5 wt.%) + plasticizer (CMC, 6.5 wt.%) + limestone flour (calcium carbonate, CaCO₃, 19 wt.%). Thermal cycling was carried out in three temperature ranges of 750–770 °C, 1025–1075 °C, 1070–1090 °C in order to obtain certain structure and properties of composites pressed under pressure of 20, 40 and 60 MPa. To control surface morphology, changes in phase composition, amorphousness and fine structure parameters, porosity, permeability and strength properties, samples were evaluated at each process cycle. On the basis of established patterns of structure formation, modes of formation of pore space are proposed with preservation of porosity not lower than 45 %, strength 5–25 MPa, shrinkage in the process of sintering – not more than 20 %. The studied composite materials can be used to create filter elements of systems for separating, cleaning, converting liquid and gaseous media.

Keywords: basalt fiber, thermal cycling, sintering, sillimanite, anorthite, porosity, permeability

Acknowledgements: the work was performed within the framework of Assignment 4.1.34 “Development and research of ceramic materials with a rigid system of microfiltration transport pores based on basalt fibers” of the State Research Program “Materials science, new materials and technologies” for 2021–2025, the Subprogram “Multifunctional and composite materials”.

Conflict of interest: authors declare no conflict of interest.

Information about the authors: *Evgeny E. Petyushik* – Dr. Sci. (Engineering), Professor, Deputy Director General for Research at State Scientific and Production Association of Powder Metallurgy of the National Academy of Sciences of Belarus, <https://orcid.org/0009-0002-2709-1398>, e-mail: Pet65@bk.ru; *Irina V. Fomikhina* – Dr. Sci. (Engineering), Associate Professor, Head of the Laboratory of Metal Physics at State Scientific Institution “Academician O. V. Roman Institute of Powder Metallurgy” of the National Academy of Sciences of Belarus, <https://orcid.org/0009-0007-2164-412X>, e-mail: ivfom@tut.by; *Aleksey A. Drobys* – Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor, Dean of the Faculty of Engineering and Pedagogy at Belarusian National Technical University, <https://orcid.org/0000-0001-6930-1213>, e-mail: ipf-ipo@bntu.by

Contribution of the authors: *Evgeny E. Petyushik* – substantiation of the concept, development of the experimental study design, formulation of conclusions, editing the manuscript text; *Irina V. Fomikhina* – substantiation of the concept, conducting instrumental studies, systematization of results, writing the manuscript text, formulation of conclusions; *Aleksey A. Drobys* – substantiation of the concept, development of the experimental study design, conducting the experiment, interpretation of the research results.

For citation: Petyushik E. E., Fomikhina I. V., Drobys A. A. Regularities of formation of structure and properties of porous composites based on basalt fiber in the process of thermocycling. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seriya fizika-tehnichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2025, vol. 70, no. 4, pp. 271–284 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-4-271-284>

Received: 08.04.2025

Modified: 15.07.2025

Approved for publication: 03.12.2025

Signed to the press: 19.12.2025

Введение. Технологический прогресс требует высокоэффективных решений при создании передовых устройств для динамических систем разделения, очистки, преобразования (в том числе и каталитического) жидких и газообразных сред. Традиционно к таким изделиям предъявляются высокие требования по химической стойкости, механической прочности, пористости и возможности регенерации. Развитие и активное внедрение этих процессов в различных отраслях промышленности определяет совершенствование существующих и создание новых, особенно пористых, материалов на основе природных минералов волокновой структуры, которые обладают указанным комплексом свойств [1–3]. Несмотря на значительную востребованность, не только многослойные керамические материалы, разработанные в Республике Беларусь (Институт порошковой металлургии имени академика О. В. Романа, Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Белорусский национальный технический университет), но и изделия мировых производителей (TAMI, Drager Medics, ООО «Керамикфільтр» и др.) характеризуются структурой, которая не всегда обеспечивает достаточный уровень служебных характеристик [2–4].

Совершенствование современной техники предполагает более широкое применение различных средств и способов, улучшающих качество пористых материалов. Для расширения области применения керамических пористых композиционных материалов (КПМ) стоит задача существенного повышения проницаемости при сохранении достаточной прочности. Керамика на основе дисперсных волокон характеризуется малым удельным весом в сочетании с повышенной прочностью, теплопроводностью, устойчивостью относительно тепловых ударов. Предположительно, создание КПМ на основе базальтовых волокон к указанным выше преимуществам добавит и увеличение коэффициента проницаемости [5; 6]. Однако ассортимент волокон, пригодных для создания технологически прочной керамики, ограничен свойствами исходного материала. При производстве базальтовых волокон в качестве сырья используются горные породы, химический состав которых близок по составу к алюмосиликатным порошкам и содержит (по массе): 45–55 % SiO_2 ; 10–20 % Al_2O_3 и до 20 % $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ и MgO . Как было ранее доказано, спекание подобной композиции будет происходить с участием жидкой фазы [7–11]. Таким образом, могут создаваться пористые материалы, характеризующиеся композиционной структурой, на основе волокнистой матрицы – КПМ. Пористые композиционные материалы на основе базальтовых волокон ранее не создавались [12; 13]. При исследовании свойств фильтрующих элементов на основе силикатов и алюмосиликатов было установлено, что сложные механизмы контактообразования и химические реакции в процессе термообработки приводят к напряженному состоянию материала готового изделия. Неблагоприятное структурно-механическое состояние является основным фактором, снижающим прочность рассматриваемых материалов. Необходимо создавать такие материалы, которые способны противостоять гидравлическим или пневматическим ударам, неизбежно возникающим при резком изменении давления в режиме регенерации обратной промывкой или продувкой. В большинстве случаев механическими характеристиками высокопористых материалов является прочность на сжатие и микротвердость. Основным направлением, позволяющим значительно улучшить характеристики и, следовательно, повысить конкурентоспособность керамических изделий, является создание композиционных материалов с разнофазной структурой. Существующие композиционные керамические материалы можно разделить на три основных класса: дисперсно-упрочненные, упрочненные частицами и армированные волокнами. Все эти структуры представляют собой матрицу основного материала, в котором распределена вторичная фаза, способная резко улучшить комплекс физико-механических свойств керамических изделий [14–20].

В настоящее время используются фильтрующие материалы в основном зарубежного производства, которые имеют высокую стоимость. Значительное снижение стоимости возможно путем использования отечественного силикатного и алюмосиликатного сырья, включая вторичные ресурсы, и создания пористых многослойных материалов [21–26]. Керамические материалы на основе силикатов и алюмосиликатов являются наиболее перспективными для использования в фильтрующих устройствах в связи с их высокой химической устойчивостью, высокой механической прочностью, стойкостью к воздействию абразивных частиц и бактерий, возможностью регенерации сочетанием различных методов и относительно невысокой стоимостью.

Цель работы – исследовать закономерности формирования структуры и свойств пористых композитов на основе базальтового волокна в процессе термоциклизации.

Материалы и методика исследования. Объектами исследования являлись образцы композитов двух составов (I, II) на основе базальтового волокна, сформированные в процессе трех циклов термоциклизации. Для контроля морфологии поверхности, изменения фазового состава, аморфности и параметров тонкой структуры, пористости, проницаемости и прочностных свойств проводили контроль образцов на каждом цикле термоциклизации.

Изготовленные из шихты I состава образцы имели следующую структуру: базальтовое волокно (37 мас.%) + муллитокремнеземистое волокно (19 мас.%) + модификатор $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в качестве связки (11 мас.%) + порообразователь (19 мас.%) + фарфор в качестве упрочнителя (4 мас.%) + пластификатор (11 мас.%). После гранулирования осуществлялось радиальное прессование при давлениях 20 и 40 МПа. Термоциклизование композитов данного состава проводилось в диапазоне 1025–1075 °C. Маркировка образцов и режимы термоциклизации указаны в табл. 1.

Графическое изображение режимов термоциклизации композитов I состава представлено на рис. 1.

Таблица 1. Маркировка образцов и режимы термоциклизации композитов I состава

Table 1. Labeling of samples with thermal cycling modes of composites of the I composition

Маркировка образцов Marking of the samples	Давление прессования, МПа Pressing pressure, MPa	Режим термоциклизации Thermal cycling mode
1-1025-20 2-1050-20 3-1075-20	20	1-й цикл: нагрев от 20 до 1025 °C – выдержка 10 мин – охлаждение вместе с печью до 1000 °C – выдержка 10 мин 2-й цикл: нагрев от 1000 до 1050 °C – выдержка 10 мин – охлаждение вместе с печью до 1025 °C – выдержка 10 мин 3-й цикл: нагрев от 1025 до 1075 °C – выдержка 10 мин – охлаждение вместе с печью до полного остывания
1-1025-40 2-1050-40 3-1075-40	40	1st cycle: heating from 20 to 1025 °C – exposure for 10 minutes – cooling together with the furnace to 1000 °C – exposure for 10 minutes 2nd cycle: heating from 1000 to 1050 °C – exposure for 10 minutes – cooling together with the furnace to 1025 °C – exposure for 10 minutes 3rd cycle: heating from 1025 to 1075 °C – exposure for 10 minutes – cooling together with the furnace until complete cooling

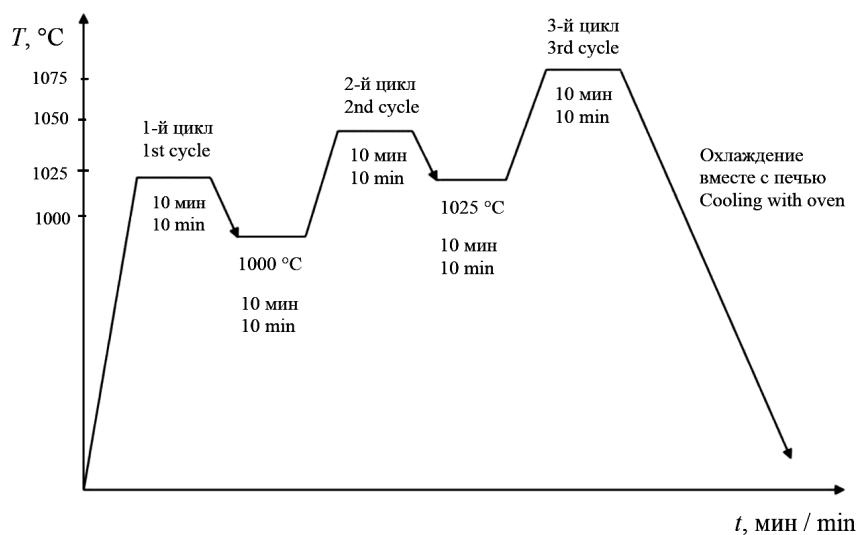


Рис. 1. Графическое изображение режимов термоциклизации композита I состава в интервале 1025–1075 °C

Fig. 1. Graphical representation of the thermal cycling modes of composites of composition I in the range of 1025–1075 °C

Изготовленные из шихты II состава образцы имели следующую структуру: базальтовое волокно (52 мас.%) + SiO_2 (15 мас.%) + порообразователь (1 мас.%) + фарфор (алюмосиликат) в качестве упрочнителя (6,5 мас.%) + пластификатор (КМЦ, 6,5 мас.%) + известняковая мука (карбонат кальция, CaCO_3 , 19 мас.%). Прессование осуществлялось при давлениях 20 МПа, 40 и 60 МПа, термоциклизирование – в температурных интервалах 750–770 °C и 1070–1090 °C. Маркировка образцов II состава и режимы термоциклирования указаны в табл. 2.

Таблица 2. Маркировка образцов с режимами термоциклирования композитов II состава

Table 2. Labeling of samples with thermal cycling modes of composites of the II composition

Маркировка образца Marking of the sample	Давление прессования, МПа Pressing pressure, MPa	Режим термоциклирования Thermal cycling mode
1-750-20	20	1-й цикл: нагрев от 20 до 750–770 °C – выдержка 15 мин – охлаждение вместе с печью до 500 °C 2-й цикл: нагрев от 500 до 750–770 °C – выдержка 15 мин – охлаждение вместе с печью до 500 °C
2-750-40	40	3-й цикл: нагрев от 500 до 750–770 °C – выдержка 15 мин – охлаждение вместе с печью до полного остывания
3-750-60	60	1st cycle: heating from 20 to 750–770 °C – exposure for 15 min – cooling with oven to 500 °C 2nd cycle: heating from 500 to 750–770 °C – exposure for 15 min – cooling together with the oven to 500 °C 3rd cycle: heating from 500 to 750–770 °C – exposure for 15 min – cooling with the oven until completely cooled
1-1070-20	20	1-й цикл: нагрев от 20 до 1070–1090 °C – выдержка 10 мин – охлаждение вместе с печью до 750 °C 2-й цикл: нагрев от 750 до 1070–1090 °C – выдержка 10 мин – охлаждение вместе с печью до 750 °C
2-1070-40	40	3-й цикл: нагрев от 750 до 1070–1090 °C – выдержка 10 мин – охлаждение вместе с печью до полного остывания 1st cycle: heating from 20 to 1070–1090 °C – exposure for 10 min – cooling with oven to 750 °C 2nd cycle: heating from 750 to 1070–1090 °C – exposure for 10 min – cooling with the oven to 750 °C
3-1070-60	60	3rd cycle: heating from 750 to 1070–1090 °C – exposure for 10 min – cooling with the oven until completely cooled

Графическое изображение режимов термоциклирования композитов II состава представлено на рис. 2.

В качестве исходных материалов использовали рубленое базальтовое волокно марки БС16–12–76 (диаметр волокна 12 мкм, длина до 16 мм); муллитокремнеземистое волокно, упрочняющий агент – продукт размола боя изделий из политого фарфора (ГОСТ 28390–89¹, ЗАО «Добрушский фарфоровый завод»); модификаторы – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CaCO_3 ; порообразователи – мука хлебопекарная (ГОСТ 26574–85²), полистирол; пластификаторы – водный раствор карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), водный раствор поливинилового спирта (ПВС). Шихту для прессования экспериментальных образцов готовили смешиванием ингредиентов в лабораторном шнековом смесителе непрерывного действия. Для достижения максимально возможных значений пористости и прочности соотношение ингредиентов в шихте определялось экспериментальным путем. Прессование экспериментальных образцов Ø16 мм и высотой 16 мм производили на лабораторном прессе ПГПр, спекание образцов – в печи сопротивления типа SNOL на воздухе. Диапазон температур спекания 1025–1075 °C ограничивался требованиями сохранения пористости не ниже 45 %, прочности – 5–25 МПа, усадки в процессе спекания – не более 20 %.

Известно [8–12], что в данных диапазонах температур происходит образование фаз силлиманита ($\text{Al}_2\text{O}_5\text{Si}$) и анортита ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), входящих в состав жидкофазных эвтектик, которые

¹ ГОСТ 28390–89. Изделия фарфоровые. Технические условия. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003. 9 с. URL: <https://meganorm.ru/Data2/1/4294826/4294826392.pdf>

² ГОСТ 26574–85. Мука пшеничная хлебопекарная. Технические условия. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002. 6 с. URL: <https://meganorm.ru/Data2/1/4294827/4294827861.pdf>

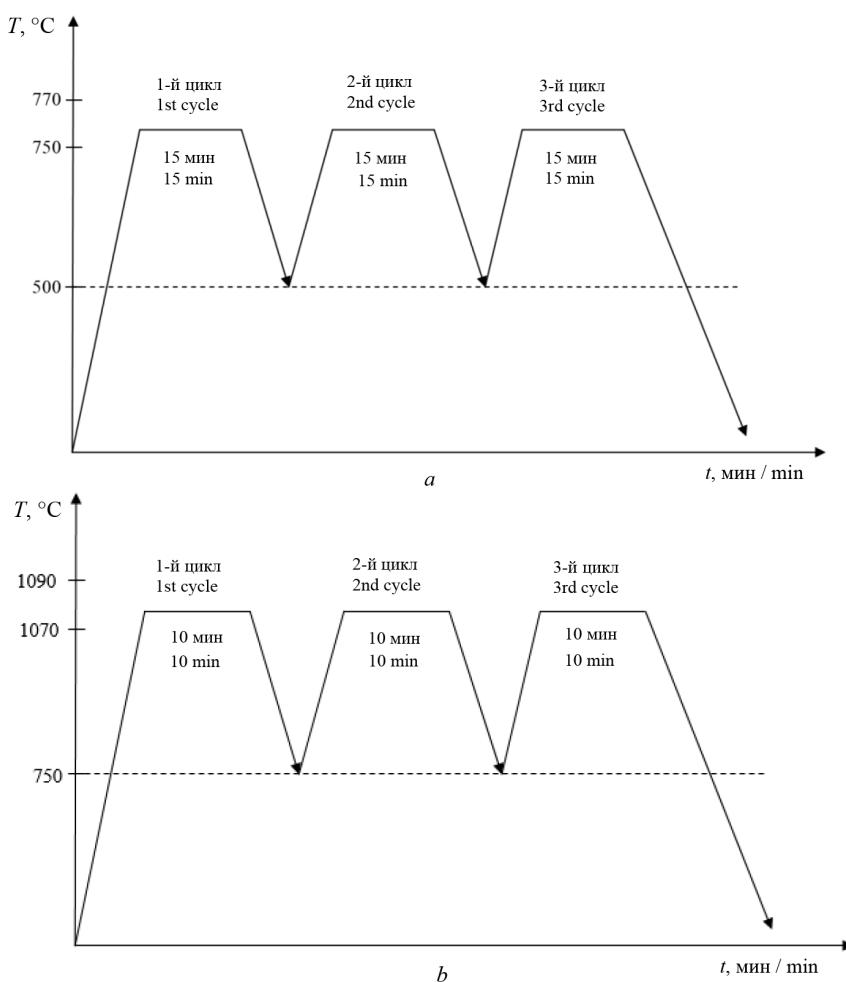


Рис. 2. Графическое изображение режимов термоциклизации композитов II состава:
a – интервал 750–770 °C; b – интервал 1070–1090 °C

Fig. 2. Graphical representation of the thermal cycling modes of composites of composition II:
a – interval 750–770 °C; b – interval 1070–1090 °C

участвуют в образовании контактов при спекании композитов. Термоциклирование увеличивает их количество, повышая прочность. Охлаждение при термоциклах до 500 и 750 °C не позволяет полностью заполнить поровое пространство жидкой фазой и частично сохраняет аморфность. Диссоциация карбоната кальция CaCO_3 при 500 °C [13–15] выступает катализатором процесса образования силлиманита, при 750 °C – анортита за счет своей модифицирующей функции.

Морфологический анализ поверхности и микрорентгеноспектральный анализ осуществлялись на аттестованном сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Mira (TESCAN, Чехия) с микрорентгеноспектральным анализатором INCA Energy 350 (Oxford Instruments Analytical, Великобритания). Погрешность метода составила 3–5 %.

Исследование фазового состава и рентгеноструктурный анализ выполнялись на рентгеновском дифрактометре Ultima IV (Rigaku) в CuK_{α} -излучении. Для определения фазового состава исследуемых образцов проводилась съемка рентгенограмм в непрерывном режиме с заданным шагом по углу $0,2^\circ$ и интервалом углов $2\theta = 3\text{--}80^\circ$ (данные условия съемки выбирались с учетом нахождения линий предполагаемых фаз картотеки COD). Сбор и обработка информации осуществлялась с помощью программы Standard Measurement, расшифровка фазового состава и рентгеноструктурного анализа полученных рентгенограмм проводилась в программе PDXL2 (разработчик программ Rigaku Corporation).

Испытание на сжатие проводилось на универсальной испытательной машине Tinius Olsen H150K-U (Великобритания). Погрешность измерения составила 1 %. Пористость и проницаемость определялась на автоматизированном порометре капиллярных потоков Porolux 500 (Германия)

по исследованию порошковых материалов газодинамическим методом, общая пористость – методом гидростатического взвешивания.

Результаты исследования и их обсуждение. Морфология поверхности и диаграммы сжатия композитов I состава (по массе): 37 % базальтовое волокно + 19 % муллитокремнеземистое волокно + 11 % модификатор $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ + 4 % фарфор + 19 % порообразователь + 10 % пластификатор, после прессования при 20 и 40 МПа, сформированных в процессе трех циклов термоциклирования в диапазоне температур 1025–1075 °C приведены на рис. 3.

Изучение морфологии поверхности композитов на основе базальтового волокна, спрессованных при давлении 20 МПа, после проведения трех циклов термоциклирования в диапазоне 1025–1075 °C выявило, что за счет спекания базальтового волокна в композите происходит образование каркасной структуры при сохранении небольшого процента «гладкости» поверхности волокон, указывающей на аморфность (см. рис. 3, a–c). Спекание изменяет структуру порового пространства от щелевидной формы до объемно-равноосной с уменьшением среднего размера пор от 59,0 до 15,2 мкм, снижает проницаемость от $30,9 \cdot 10^{-12}$ до $13,8 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$ и открытую пористость – от 75,5 до 56,1 %. С увеличением до трех циклов нагрева повышается предел прочности на сжатие с 2,9 по 14,9 МПа.

Прессование при давлении 40 МПа приводит к уплотнению волокон и образованию регулярной пористой структуры (см. рис. 3, d–f). Увеличение количества термоциклов практически не влияет на средний размер пор (15,1 мкм при одном цикле и 14,4 мкм при трех циклах). Изменения газовой проницаемости и пористости также не наблюдается. Газовая проницаемость составляет $11 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$, пористость в среднем – 58 %. Предел прочности на сжатие увеличивается с 11,9 по 31,5 МПа. Поверхность волокон остается практически гладкой.

Анализ диаграмм сжатия (см. рис. 3, c, f) показал, что в образцах, спрессованных при 20 МПа, происходит значительное разрушение волокон при небольших нагрузках 0,5–1,4 кН. Максимальный

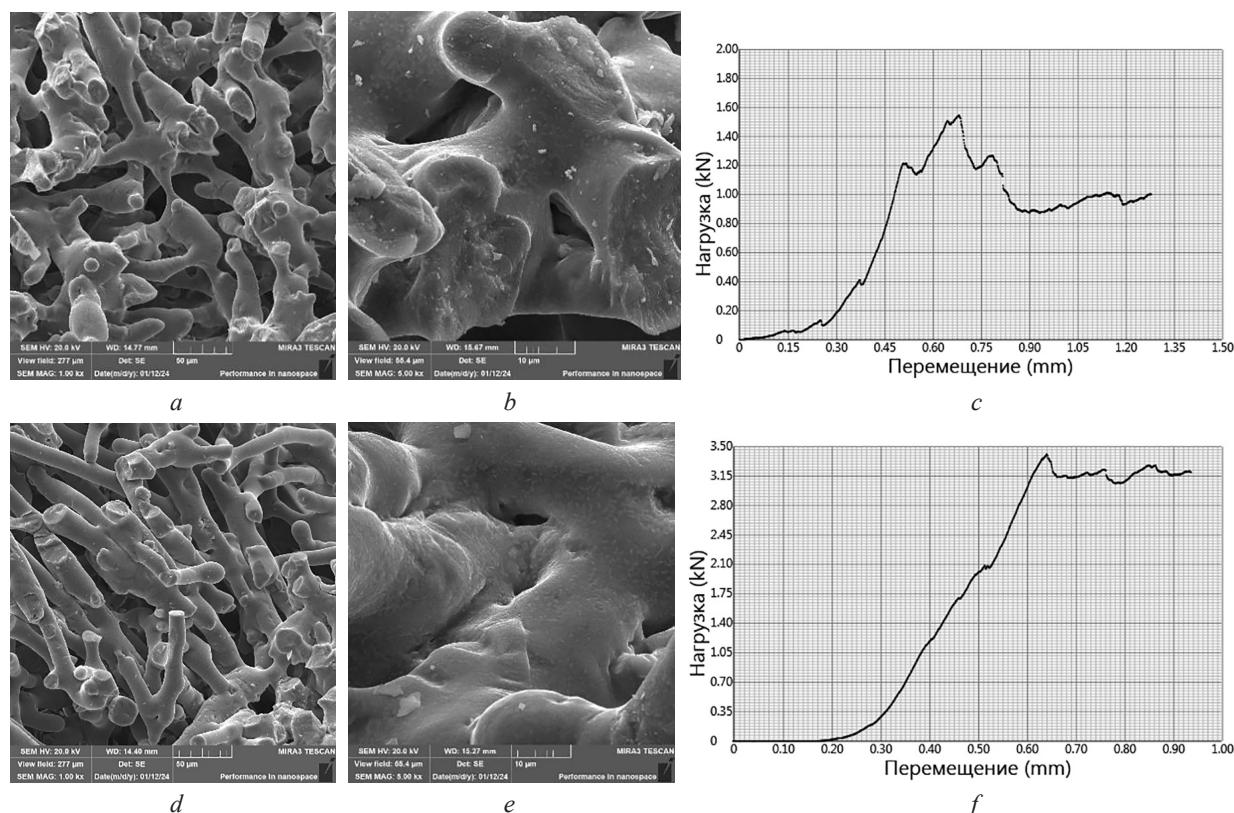


Рис. 3. Морфология поверхности и диаграммы сжатия композитов I состава после трех циклов термоциклирования в диапазоне температур 1025–1075 °C: a–c – давление прессования 20 МПа; d–f – давление прессования 40 МПа

Fig. 3. Surface morphology and compression diagrams of composites of composition I after three cycles of thermal cycling in the temperature ranges 1025–1075 °C: a–c – pressing pressure 20 MPa; d–f – pressing pressure 40 MPa

предел прочности на сжатие составляет 14,9 МПа. Дальнейшее увеличение испытательной нагрузки «прессует» разрушенные волокна, о чем свидетельствует образование полочки на диаграмме. При давлении 40 МПа значение выдерживаемых нагрузок повышается до 3,4 кН с увеличением предела прочности до 31,5 МПа. Полочка на диаграмме также присутствует, однако отличается плавностью распределения, что говорит о меньшем разрушении волокон.

Исследование фазового состава композитов на основе базальтового волокна, спрессованных при давлениях 20 и 40 МПа, после проведения трех циклов термоциклирования в диапазоне 1025–1075 °C установило, что на поверхности базальтового волокна на основе $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ образуется эвтектическая фаза следующего состава: анонит ($\text{CaAl}_2\text{SiO}_8$), силлиманит (Al_2SiO_5). Гематит (Fe_2O_3) и магнезиоферрит (MgFe_2O_4) входят в состав базальтового волокна. Термоцикливание изменяет процентное содержание фаз без образования новых. Исходя из данных, представленных в табл. 3, можно заключить, что с увеличением количества циклов уменьшается степень аморфности волокна с кристаллизацией значительного количества кварца (SiO_2).

Таблица 3. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы композитов на основе базальтового волокна, спрессованных при давлении 40 МПа, после проведения трех циклов термоциклирования в диапазоне 1025–1075 °C

Table 3. X-ray phase- and X-ray diffraction analyses of basalt fiber composites compressed at a pressure of 40 MPa after three thermal cycling cycles in the range of 1025–1075 °C

Маркировка, режим термоциклирования Marking, thermal cycling mode	Фазовый состав Phase composition	Содержание фазы, % Phase content, %	Размер кристаллитов, нм Size of crystallites, nm	Аморфность, % Amorphous, %
1-1025-40, 1-й цикл 1-1025-40, 1st cycle	SiO_2 (кварц / quartz)	13	19,5	12
	$\text{CaAl}_2\text{SiO}_8$ (анортит / anorthite)	42	2,6	
	Al_4SiO_5 (муллит / mullit)	14	2,1	
	Al_2SiO_5 (силлиманит / sillimanite)	20	2,1	
	Fe_2O_3 (гематит / hematite)	4	9,3	
	MgFe_2O_4 (магнезиоферрит / magnesioferrite)	7	5,2	
2-1050-40, 2-й цикл 2-1050-40, 2nd cycle	SiO_2 (кварц / quartz)	14	4,8	9
	$\text{CaAl}_2\text{SiO}_8$ (анортит / anorthite)	42	2,4	
	Al_4SiO_5 (муллит / mullit)	21	2,3	
	Al_2SiO_5 (силлиманит / sillimanite)	9	1,1	
	Fe_2O_3 (гематит / hematite)	7	11,6	
	MgFe_2O_4 (магнезиоферрит / magnesioferrite)	7	6,3	
3-1075-40, 3-й цикл 3-1075-40, 3rd cycle	SiO_2 (кварц / quartz)	24	4,1	6
	$\text{CaAl}_2\text{SiO}_8$ (анортит / anorthite)	43	1,9	
	Al_4SiO_5 (муллит / mullit)	13	1,2	
	Al_2SiO_5 (силлиманит / sillimanite)	7	1,2	
	Fe_2O_3 (гематит / hematite)	6	1,1	
	MgFe_2O_4 (магнезиоферрит / magnesioferrite)	7	5,6	

Результаты исследования показывают, что после проведения 3-го цикла (относительно одного цикла) за счет образования новых центров кристаллизации происходит измельчение кристаллитов кварца с 19,5 до 4,1 нм.

Определено, что в композитах, спрессованных при 20 МПа, прочность на сжатие не превышает 14,9 МПа, что объясняется разнозернистостью кристаллитов (от 4,5 до 15,4 нм). Образование мелкодисперсной структуры нанометрового уровня (1,9–4,1 нм) в композитах, спрессованных при 40 МПа, увеличивает прочность на сжатие до 31,5 МПа при уменьшении аморфного состояния до 6 %.

Морфология поверхности и рентгенограммы композитов II состава (по массе): 52 % базальтовое волокно + 13 % SiO_2 + 10 % модификатор CaCO_3 + 6 % фарфор + 12 % порообразователь + 7 % пластификатор, спрессованных при давлениях 20, 40 МПа, после трех циклов термоциклирования в диапазонах 750–770 °C и 1070–1090 °C представлены на рис. 4.

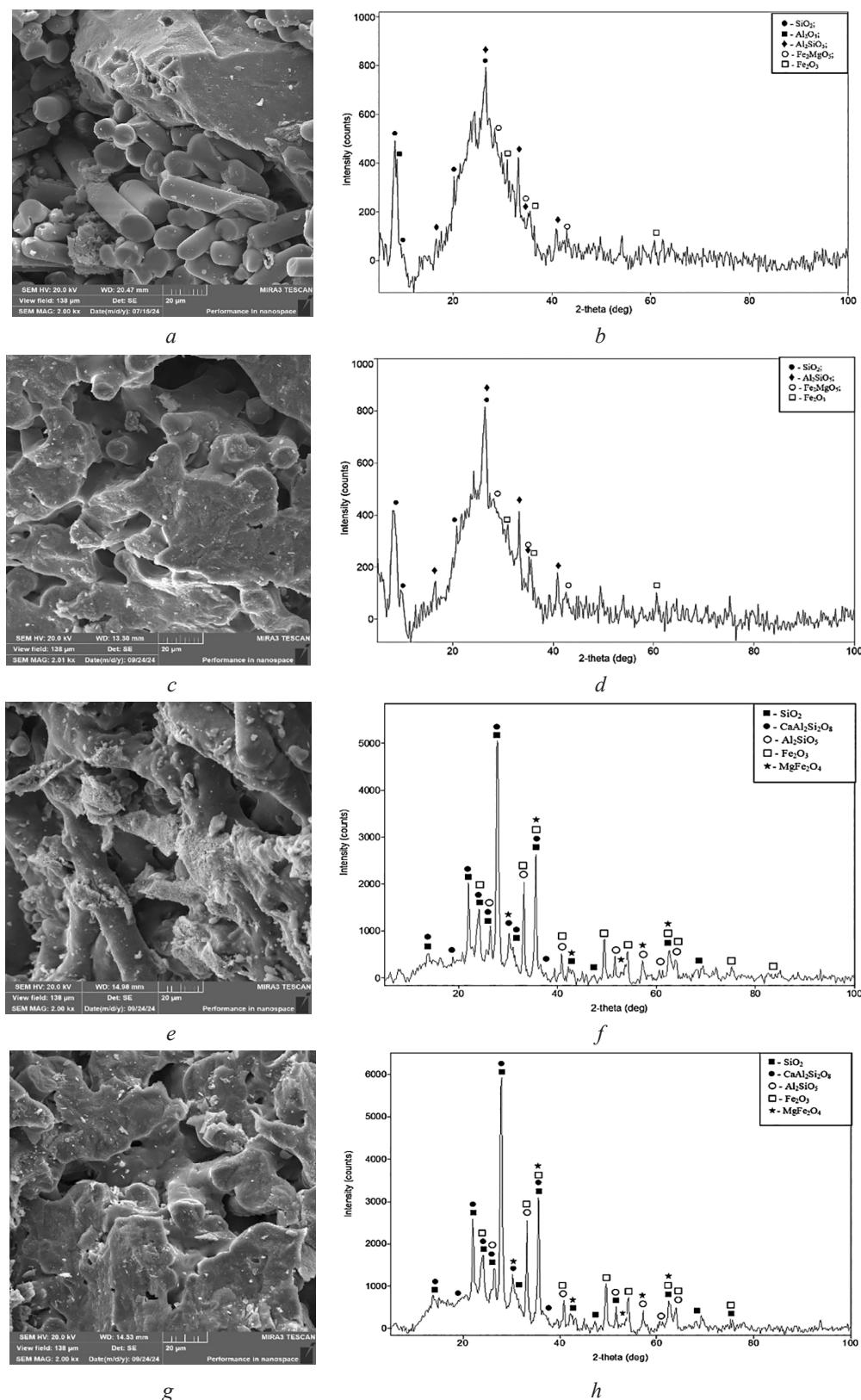


Рис. 4. Морфология поверхности и рентгенограммы композитов II состава после трех циклов термоциклирования в диапазонах температур 750–770 °C (a, b, e, f) и 1070–1090 °C (c, d, g, h): a–d – давление прессования 20 МПа; e–h – давление прессования 40 МПа

Fig. 4. Surface morphology and X-ray diffraction patterns of composites of composition II after three cycles of thermocycling in the temperature ranges of 750–770 °C (a, b, e, f) and 1070–1090 °C (c, d, g, h):
 a–d – pressing pressure of 20 MPa; e–h – pressing pressure of 40 MPa

На рис. 4 показано, что после трех циклов термоциклирования в диапазонах 750–770 °C и 1070–1090 °C происходит спекание волокон в композитах и формирование порового пространства. В температурном интервале 750–770 °C поровое пространство формируется из мелких и крупных пор размером 1–5 мкм и 60–100 мкм соответственно. В температурном интервале 1070–1090 °C из-за образования большого количества жидкой эвтектической фазы мелкие поры практически зарастают, крупные поры незначительно уменьшаются до размера 50–90 мкм. Термоциклирование в выбранных температурных интервалах позволяет регулировать поровое пространство. Увеличение давления прессования до 40 МПа и проведение трех циклов термоциклирования в температурном интервале 750–770 °C обеспечивает образование большего количества связей между волокнами и силлиманита ($\text{Al}_2\text{O}_5\text{Si}$) как упрочняющей фазы. Данный режим увеличивает предел прочности на сжатие до 9 МПа в сравнении с образцами, спрессованными при давлении 20 МПа, имеющими предел прочности на сжатие 4 МПа. В образце, спрессованном при 40 МПа, после трех циклов термоциклирования в диапазонах 750–770 °C (рис. 5) наблюдается уменьшение размера сквозных пор (максимальный – 72,10 мкм; средний – 5,26 мкм; минимальный – 0,87 мкм) относительно образцов, спрессованных при 20 МПа, при удовлетворительной газовой проницаемости $7,89 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$.

При проведении трех циклов термоциклирования в температурном интервале 1070–1090 °C образцов II состава образование фаз анортита ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) до 45 % и кварца (SiO_2) до 48 % повыш-

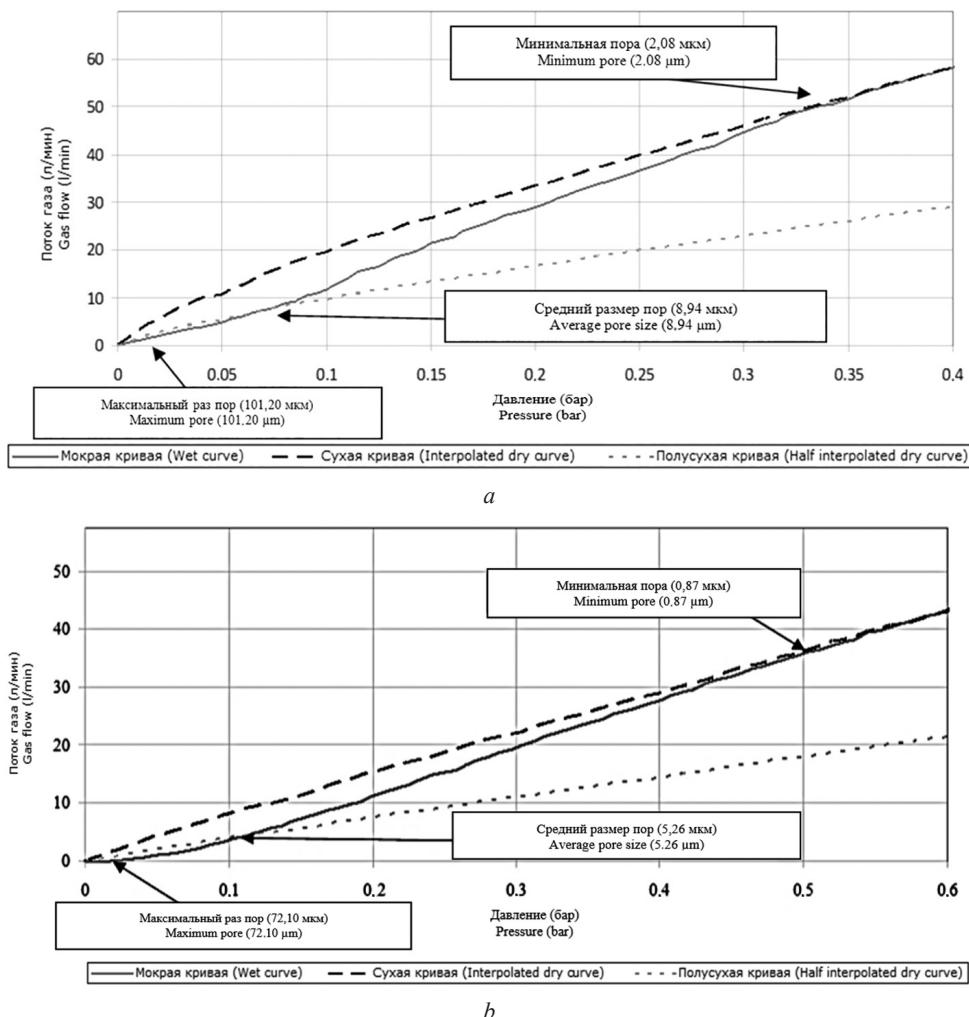


Рис. 5. Результаты исследования пористости, газовой проницаемости и размера пор образцов II состава после трех циклов термоциклирования в температурном интервале 750–770 °C:
a – давление прессования 20 МПа; *b* – давление прессования 40 МПа

Fig. 5. Results of the study of porosity, gas permeability and pore size of samples of composition II after three cycles of thermal cycling in the temperature ranges of 750–770 °C: *a* – pressing pressure 20 MPa; *b* – pressing pressure 40 MPa

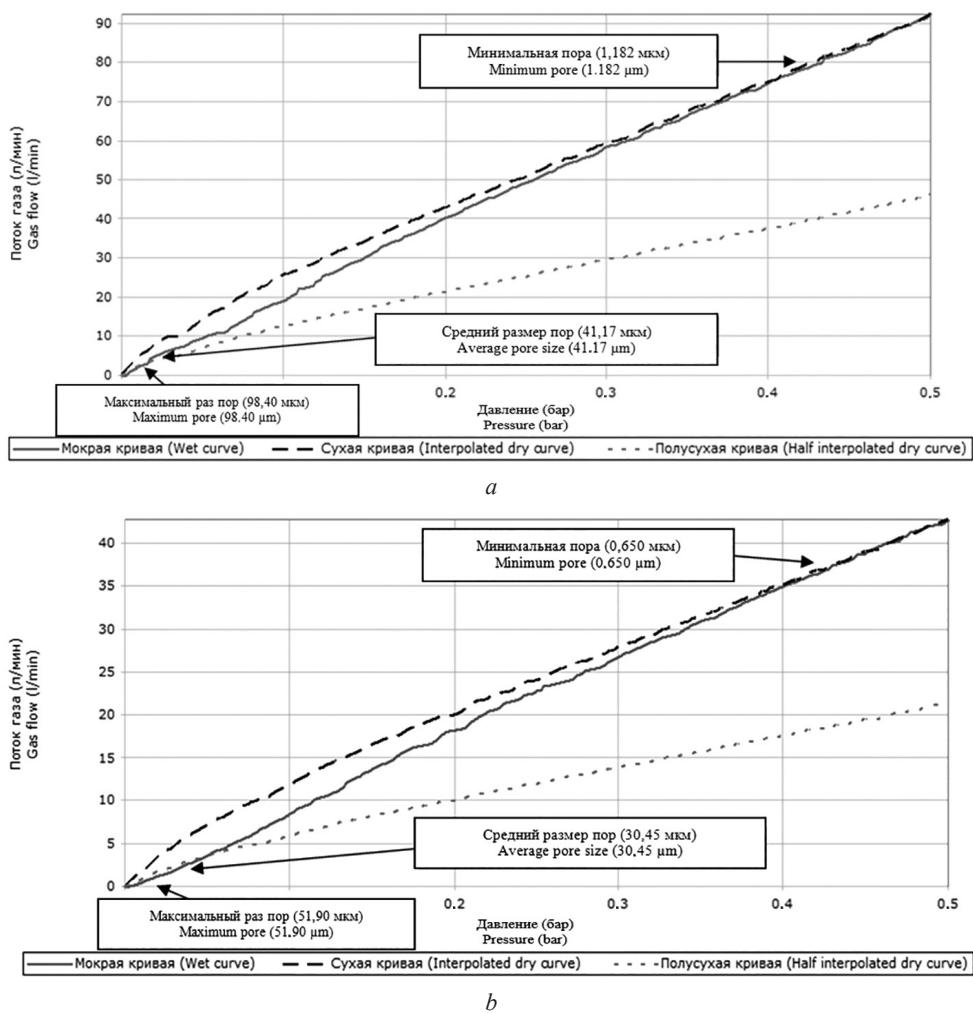


Рис. 6. Результаты исследования пористости, газовой проницаемости и размера пор образцов II состава после трех циклов термоциклирования в температурном интервале 1070–1090 °C: а – давление прессования 20 МПа; б – давление прессования 40 МПа

Fig. 6. Results of the study of porosity, gas permeability and pore size of samples of composition II after three cycles of thermal cycling in the temperature ranges 1070–1090 °C: a – pressing pressure of 20 MPa; b – pressing pressure of 40 MPa

шает предел прочности на сжатие до 50 МПа, однако ведет к зарастанию пор. Размер мелких пор образцов, спрессованных при 40 МПа, уменьшается до 0,65 мкм, крупных – до 51,90 мкм при их среднем размере 30,45 мкм относительно образцов, спрессованных при 40 МПа, что приводит к снижению газовой проницаемости до $4,42 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$ и общей пористости – до 27,3 % (рис. 6).

Заключение. Исследованы пористые композиционные материалы составов (по массе): I – 37 % базальтовое волокно + 19 % муилитокремнеземистое волокно + 11 % модификатор Al_2SO_4 + 4 % фарфор + 19 % порообразователь + 10 % пластификатор; II – 52 % базальтовое волокно + 13 % SiO_2 + 10 % модификатор CaCO_3 + 6 % фарфор + 12 % порообразователь + 7 % пластификатор, спрессованные при давлениях 20 и 40 МПа, после трех циклов термоциклирования в диапазонах температур 1025–1075 °C (I состав), 750–770 и 1070–1090 °C (II состав).

Определено, что в композитах I состава, спрессованных при 40 МПа, после трех циклов термоциклирования в диапазоне температур 1025–1075 °C происходит уменьшение среднего размера пор от 59,0 до 15,2 мкм, проницаемости – от $30,9 \cdot 10^{-12}$ до $13,8 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$ и открытой пористости – от 75,5 до 56,1 %, повышение предела прочности на сжатие – до 31,5 МПа.

Установлено, что увеличение давления прессования до 40 МПа и проведение трех циклов термоциклирования в температурном интервале 750–770 °C (II состав) обеспечивает образование большего количества связей между волокнами и силлиманита ($\text{Al}_2\text{O}_5\text{Si}$) как упрочняющей фазы. Предел прочности на сжатие увеличивается до 9 МПа. После трех циклов термоцикли-

рования в диапазоне 750–770 °C (II состав) уменьшается размер сквозных пор (максимальный – 72,10 мкм; средний 5,26 мкм; минимальный – 0,87 мкм) при удовлетворительной газовой проницаемости в $7,89 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$.

Термоциклирование в температурном интервале 1070–1090 °C (II состав) приводит к образованию фаз – аортита ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) до 45 % и кварца (SiO_2) до 48 %, повышению предела прочности на сжатие до 50 МПа, зарастанию пор. Размер мелких пор уменьшается до 0,65 мкм, крупных пор – до 51,90 мкм, снижаются газовая проницаемость до $4,42 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$ и общая пористость – до 27,3 %.

Результаты исследования показывают, что термоциклирование в выбранных диапазонах температур 1025–1075 °C (I состав), 750–770 и 1070–1090 °C (II состав) позволяет регулировать размер пор, проницаемость, аморфность, состав и количество упрочняющих фаз для получения заданной структуры и прочности композитов.

Список использованных источников

1. Витязь, П. А. Фильтрующие материалы: свойства, область применения, технология изготовления / П. А. Витязь, В. М. Капцевич, Р. А. Кусин; под ред. П. А. Витязя. – Мин.: НИИ ПМ с ОП, 1999. – 304 с.
2. Влияние природы связующего на структурно-механические свойства пористой силикатной керамики / А. И. Ратько, А. И. Иванец, Е. А. Степанова, С. М. Азаров // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т. 45, № 2. – С. 222–227.
3. Модифицирование поверхности высокопористых керамических материалов / В. Н. Анциферов, С. Е. Порозова, Е. В. Матыгуллина, Р. М. Хафизова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2004. – № 8. – С. 2–4.
4. Пути совершенствования технологии и свойств конструкционных керамических материалов / Г. И. Бердов, В. А. Лиенко, П. М. Плетнев, И. И. Рогов // Конструкции из композиционных материалов. – 2004. – № 2. – С. 5–9.
5. Влияние размера частиц порошка на структурные характеристики пористых проницаемых макротел на основе природного кварца / О. П. Рейт, Е. Е. Петюшик, С. М. Азаров, А. А. Дробыш // Порошковая металлургия: респ. межведомств. сб. науч. тр. / Бел. респ. науч.-произв. об-ние порошк. металлургии. – Мин., 2006. – Вып. 29. – С. 337–341.
6. Investigation of the structure and properties of ceramic materials with a rigid system microfiltration transport pores based on basalt fibers / S. Besarab, S. Azarov, J. Sauka [et al.] // ChemRxiv. – 2021. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2021-46cg5>
7. Минералы. Диаграммы фазовых равновесий: справочник: в 2 вып. / Акад. наук СССР, Ин-т геологии рудных месторождений петрографии, минералогии и геохимии; отв. ред.: Ф. В. Чухров, И. А. Островский, В. В. Лапин. – М.: Наука, 1974. – Вып. 1: Фазовые равновесия, важные для природного минералообразования. – 515 с.
8. Рабухин, А. И. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных соединений / А. И. Рабухин, В. Г. Савельев. – М.: Инфра-М, 2009. – 302 с.
9. Лукин, Е. С. Пористая проницаемая керамика из оксида алюминия / Е. С. Лукин, А. Л. Кутейникова, Н. А. Попова // Стекло и керамика. – 2003. – № 3. – С. 17–18.
10. Особенности формирования пористых структур керамических материалов с различными выгорающими компонентами / С. Л. Радченко, Е. М. Дятлова, Т. В. Колонтаева, В. А. Бирюк // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных науак. – 2003. – Т. 76, № 1. – С. 107–110.
11. Воробьева, В. В. Влияние тонкодисперсной составляющей на формирование пористой проницаемой структуры керамики / В. В. Воробьева, В. Г. Леонов // Стекло и керамика. – 2002. – Т. 75, № 6. – С. 21–23.
12. Закономерности влияния температуры спекания и состава упрочняющего компонента на прочность композиционных материалов на основе базальтового волокна / Е. Е. Петюшик, И. В. Фомихина, Л. В. Маркова [и др.] // Порошковая металлургия: респ. межвед. сб. науч. тр. / Нац. акад. наук Беларуси, Гос. науч.-произв. об-ние порошк. металлургии, Ин-т порошк. металлургии; редкол.: А. Ф. Ильющенко [и др.]. – Мин., 2022. – Вып. 45. – С. 136–142.
13. Пористая алюмосиликатная керамика / С. М. Азаров, Е. Е. Петюшик, Т. А. Азарова [и др.]. – Мин.: Ковчег, 2009. – 258 с.
14. Корнилов, А. В. Причины различного влияния известковых глин на прочностные характеристики керамики / А. В. Корнилов // Стекло и керамика. – 2005. – Т. 78, № 12. – С. 30–32.
15. Рыжков, И. В. Физико-химические основы формирования свойств смесей с жидким стеклом / И. В. Рыжков, В. С. Толстой. – Харьков: Высш. шк., 1975. – 139 с.
16. Hwang, S.-L. Grain size control of tetragonal zirconia polycrystals using the space charge concept / S.-L. Hwang, I.-W. Chen // Journal of the American Ceramic Society. – 1990. – Vol. 73, iss. 11. – P. 3269–3277. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06449.x>
17. Ikeda, J. A. S. Space charge segregation at grain boundaries in titanium dioxide: I, Relationship between lattice defect chemistry and space charge potential / J. A. S. Ikeda, Y.-M. Chiang // Journal of the American Ceramic Society. – 1993. – Vol. 76, iss. 10. – P. 2437–2446. <http://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03964.x>
18. Space Charge Segregation at Grain Boundaries in Titanium Dioxide: II, Model Experiments / J. A. S. Ikeda, Y.-M. Chiang, A. J. Garratt-Reed, J. B. Vander // Journal of the American Ceramic Society. – 1993. – Vol. 76, iss. 10. – P. 2447–2459. – <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03965.x>

19. Chiang, Y.-M. Grain-Boundary Chemistry of Barium Titanate and Strontium Titanate: I, High-Temperature Equilibrium Space Charge / Y.-M. Chiang, T. Takagi // Journal of the American Ceramic Society. – 1990. – Vol. 73, iss. 11. – P. 3278–3285. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06450.x>
20. Chiang, Y.-M. Grain-Boundary Migration in Nonstoichiometric Solid Solutions of Magnesium Aluminate Spinel: II, Effects of Grain-Boundary Nonstoichiometry / Y.-M. Chiang, W. D. Kingery // Journal of the American Ceramic Society. – 1990. – Vol. 73, iss. 5. – P. 1153–1158. – <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05172.x>
21. Bennison, S. J. A history of the role of MgO in the sintering of α -Al₂O₃ / S. J. Bennison, M. P. Harmer // Ceramic Transactions / eds.: C. A. Handwerker, J. E. Blendell, W. A. Kaysser. – Columbus, OH: American Ceramic Society, 1990. – Vol. 7: Sintering of Advanced Ceramics. – P. 13–49.
22. Johnson, W. C. A Test of the Second-Phase and Impurity-Segregation Models for MgO-Enhanced Densification of Sintered Alumina / W. C. Johnson, R. L. Coble // Journal of the American Ceramic Society. – 1978. – Vol. 61, iss. 3–4. – P. 110–114. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1978.tb09250.x>
23. Grain-Growth Kinetics for Alumina in the Absence of a Liquid Phase / J. Stephen, S. Bennison, P. Martin, M. Harmer // Journal of the American Ceramic Society. – 1985. – Vol. 68, iss. 1. – P. C-22–C-24. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb15259.x>
24. Berry, K. A. Effect of MgO Solute on Microstructure Development in Al₂O₃ / K. A. Berry, M. P. Harmer // Journal of the American Ceramic Society. – 1986. – Vol. 69, iss. 2. – P. 143–149. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb04719.x>
25. Baik, S. Segregation of Mg to the (0001) Surface of Single-Crystal Alumina: Quantification of AES Results / S. Baik // Journal of the American Ceramic Society. – 1986. – Vol. 69, iss. 5. – P. C-101–C-103. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb04780.x>
26. Baik, S. Anisotropic Calcium Segregation to the Surface of Al₂O₃ / S. Baik, C. L. White // Journal of the American Ceramic Society. – 1987. – Vol. 70, iss. 9. – P. 682–688. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb05739.x>

References

1. Vityaz P. A., Kaptsevich V. M., Kusin R. A. *Filtering Materials: Properties, Scope, Manufacturing Technology*. Minsk, Research Institute of Powder Metallurgy with Pilot Production Publ., 1999. 304 p. (in Russian).
2. Rat'ko A. I., Ivanets A. I., Stepanova E. A., Azarov S. M. Binder influence on the structural and mechanical properties of porous silicate ceramics. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2009, vol. 45, no. 2, pp. 207–211. <https://doi.org/10.1134/s2070205109020142>
3. Anziferov V. N., Porozova C. E., Matiygullina E. V., Chafizova R. M. Surface modification of high-porous ceramic materials. *Ogneupory i technicheskaja keramika = Refractories and Technical Ceramics*, 2004, no. 8, pp. 2–4 (in Russian).
4. Berdov G. I., Lienko V. A., Pletnev P. M., Rogov I. I. Ways to improve the technology and properties of structural ceramic materials. *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov = Composite Materials Constructions*, 2004, no. 2, pp. 5–9 (in Russian).
5. Berdov G. I., Lienko V. A., Pletnev P. M., Rogov I. I. The effect of powder particle size on the structural characteristics of porous permeable macrobodies based on natural quartz. *Poroshkovaya metallurgiya: resp. mezhvedomstv. sb. nauch. tr. [Powder Metallurgy: Republican Interdepartmental Collection of Scientific Papers]*. Minsk, 2006, iss. 29, pp. 337–341 (in Russian).
6. Besarab S., Azarov S., Sauka J., Petyushik E., Azarova T., Drobyshev A. Investigation of the structure and properties of ceramic materials with a rigid system microfiltration transport pores based on basalt fibers [preprint]. *ChemRxiv*. 2021. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2021-46cg5>
7. Chukhrov F. V., Ostrovsky I. A., Lapin V. V. (eds). *Minerals. Phase Equilibrium Diagrams: Guide. Vol. 1: Phase Equilibria Important for Natural Mineral Formation*. Moscow, Nauka, 1974. 515 p. (in Russian).
8. Rabukhin, A. I., Savelyev V. G. *Physical Chemistry of Refractory Non-Metallic and Silicate Compounds*. Moscow, Infra-M Publ., 2008. 304 p. (in Russian).
9. Lukin E. S., Kuteinikova A. L., Popova N. A. Porous Permeable Ceramics Based on Aluminum Oxide. *Glass and Ceramics*, 2003, vol. 60, pp. 81–82. <https://doi.org/10.1023/a:1024727830665>
10. Radchenko S. L., Dyatlova E. M., Kolontayeva T. V., Biryuk V. A. Features of formation of porous structures of ceramic materials with different burning components. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2003, vol. 76, no. 1, pp. 107–110 (in Russian).
11. Vorob'eva V. V., Leonov V. G. The Effect of the Finely Dispersed Component on the Formation of a Porous Permeable Structure in Ceramics. *Glass and Ceramics*, 2002, vol. 59, no. 5–6, pp. 205–207. <https://doi.org/10.1023/a:1020444416597>
12. Petyushik E. E., Fomikhina I. V., Markova L. V., Gamzeleva T. V., Dershen A. V., Drobyshev A. A., Evtukhova T. E. Regularities of the effect of sintering temperature and composition of the reinforcing component on the strength of composite materials based on basalt fiber. *Poroshkovaya metallurgiya: resp. mezhved. sb. nauch. tr. [Powder Metallurgy: Republican Interdepartmental Collection of Scientific Papers]*. Minsk, 2022, iss. 45, pp. 136–142 (in Russian).
13. Azarov S. M., Piatsiushyk E. E., Azarova T. A., Rat'ko A. I., Reut O. P., Makartshuk D. V. *Porous Aluminosilicate Ceramics*. Minsk, Kovcheg Publ., 2009. 258 p. (in Russian).
14. Kornilov A. V. Reasons for the different effects of calcareous clays on strength properties of ceramics. *Glass and Ceramics*, 2005, vol. 62, no. 11–12, pp. 391–393. <https://doi.org/10.1007/s10717-006-0017-9>
15. Ryzhkov I. V., Tolstoy V. S. *Physicochemical Foundations of the Formation of Properties of Mixtures with Liquid Glass*. Kharkov, Vysshaya shkola Publ., 1975. 140 p. (in Russian).

16. Hwang S., Chen I. Grain Size Control of Tetragonal Zirconia Polycrystals Using the Space Charge Concept. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, vol. 73, no. 11, pp. 3269–3277. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06449.x>
17. Ikeda J. A. S., Chiang Y. Space Charge Segregation at Grain Boundaries in Titanium Dioxide: I, Relationship between Lattice Defect Chemistry and Space Charge Potential. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, vol. 76, iss. 10, pp. 2437–2446. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03964.x>
18. Ikeda J. A. S., Chiang Y., Garratt-Reed A. J., Sande J. B. V. Space Charge Segregation at Grain Boundaries in Titanium Dioxide: II, Model Experiments. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, vol. 76, iss. 10, pp. 2447–2459. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03965.x>
19. Chiang Y., Takagi T. Grain-Boundary Chemistry of Barium Titanate and Strontium Titanate: I, High-Temperature Equilibrium Space Charge. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, vol. 73, iss. 11, pp. 3278–3285. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06450.x>
20. Chiang Y.-M., Kingery W. D. Grain-Boundary Migration in Nonstoichiometric Solid Solutions of Magnesium Aluminate Spinel: II, Effects of Grain-Boundary Nonstoichiometry. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, vol. 73, iss. 5, pp. 1153–1158. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05172.x>
21. Bennison S. J., Harmer M. P. A history of the role of MgO in the sintering of α - Al_2O_3 . Handwerker C. A., Blendell J. E., Kaysser W. A. (eds.). *Ceramic Transactions. Vol. 7: Sintering of Advanced Ceramics*. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1990, pp. 13–49.
22. Johnson W. C., Coble R. L. A Test of the Second-Phase and Impurity-Segregation Models for MgO-Enhanced Densification of Sintered Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 1978, vol. 61, iss. 3–4, pp. 110–114. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1978.tb09250.x>
23. Stephen J., Bennison S., Martin P., Harmer M. Grain-Growth Kinetics for Alumina in the Absence of a Liquid Phase. *Journal of the American Ceramic Society*, 1985, vol. 68, iss. 1, pp. C-22–C-24. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb15259.x>
24. Berry K. A., Harmer M. P. Effect of MgO Solute on Microstructure Development in Al_2O_3 . *Journal of the American Ceramic Society*, 1986, vol. 69, iss. 2, pp. 143–149. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb04719.x>
25. Baik S. Segregation of Mg to the (0001) Surface of Single-Crystal Alumina: Quantification of AES Results. *Journal of the American Ceramic Society*, 1986, vol. 69, iss. 5, pp. C-101–C-103. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb04780.x>
26. Baik S., White C. L. Anisotropic Calcium Segregation to the Surface of Al_2O_3 . *Journal of the American Ceramic Society*, 1987, vol. 70, iss. 9, pp. 682–688. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb05739.x>