

文章编号: 1000-3851(2007)06-0077-06

复合材料用玄武岩纤维耐酸碱性实验研究

霍文静, 张佐光*, 王明超, 李敏, 孙志杰

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 考察了国产 BF-CSH-01 玄武岩纤维的耐酸碱性能, 对其在 80 °C 2 mol/L 盐酸和氢氧化钠溶液中腐蚀不同周期后的质量变化、单丝强度、丝束拉伸性能及复合材料弯曲性能进行了实验研究, 并与前期研究的国产 BF-CMD-01 玄武岩纤维的耐酸碱性进行了对比。结果表明, BF-CSH-01 玄武岩纤维耐酸性能优于其耐碱性能, 与 BF-CMD-01 纤维耐酸碱性相反。BF-CSH-01 纤维酸碱腐蚀过程中的质量和强度下降规律存在较大差异: 在酸性介质中, 纤维强度及质量均缓慢降低, 而在碱性介质中, 纤维质量损失很少时强度即有大幅下降。BF-CSH-01 丝束拉伸强度和复合材料弯曲强度受酸碱腐蚀影响较大, 与单丝强度的变化规律一致, 而模量下降较小。

关键词: 复合材料; 玄武岩纤维; 耐酸碱性; 质量变化; 力学性能

中图分类号: TB332 文献标志码: A

Experimental study on acid and alkali resistance of basalt fiber used for composites

HUO Wenjing, ZHANG Zuoguang*, WANG Mingchao, LI Min, SUN Zhijie

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to study the corrosion property of a kind of domestic continuous basalt fiber BF-CSH-01, the mass loss, monofilament strength, tensile properties of tows and flexural strength of the composites were investigated in different immersion periods of sodium hydroxide and hydrochloric acid of 2 mol/L at 80 °C. The results indicate that the acid resistance of this basalt fiber is better than the alkali resistance, which is contrary to BF-CMD-01 basalt fiber studied before. The tensile strength of BF-CSH-01 monofilament declines synchronously with the mass in acid mediums, while the tensile strength declines intensively with the little mass change in alkali mediums. The acid and alkali have a great effect on the tensile strength of the tows and on the flexural strength of its reinforced composites. The regularity of strength is in conformity to monofilament while the modulus is insensitive.

Keywords: composites; basalt fiber; acid and alkali resistance; mass variation; mechanical property

玄武岩连续纤维是一种结构类似于玻璃纤维的新型无机纤维, 与普通玻璃纤维相比具有强度高、热稳定性好、耐腐蚀等优点, 并且可用天然玄武岩直接熔融拉丝制成, 原料来源丰富及具有较高的性价比, 引起了国内外的普遍关注^[1-3]。玄武岩纤维替代玻璃纤维作为复合材料增强体是其最主要的应用之一, 国外已对多种类型的玄武岩纤维增强复合材料进行了研究^[4-8]。近年来我国也有多种玄武岩纤维问世, 产量初具规模, 有的已在一定范围内获得应用, 但由于产地和成分不同, 不同种类的玄武岩纤维性能差异还比较大, 尤其是耐酸碱腐蚀性差异较大^[9-11], 限制了玄武岩纤维的推广。本文中选

取一种国产 BF-CSH-01 玄武岩纤维对其单丝、丝束及复合材料的耐酸碱性进行实验研究。探讨了玄武岩纤维在酸性介质及碱性介质中的腐蚀过程, 分析了纤维成分对其耐酸碱性的影响, 并与前期研究的 BF-CMD-01 纤维耐酸碱性进行了对比, 希望研究结果能够为不同类型复合材料用玄武岩纤维的开发及应用提供参考。

1 实验部分

1.1 原材料

研究所用 BF-CSH-01 玄武岩纤维由横店集团上海俄金玄武岩纤维有限公司提供, BF-CMD-01

玄武岩纤维由黑龙江镜泊湖耐碱玄武岩纤维有限公司提供。环氧 648 树脂体系购自上海树脂有限公司。

1.2 试样制备及腐蚀

玄武岩纤维丝束制备：以丙酮为溶剂配制环氧 648 胶液，使纤维试样充分浸渍；对纤维施加一定的张力将其缠绕于长为 400 mm 的框架上，170 °C 固化 30 min。然后将固化后的丝束试样放入腐蚀介质中，腐蚀不同周期后取出，清洗、干燥，进行力学性能测试。

复合材料层压板制备：采用湿法缠绕制备玄武岩纤维/环氧 648 复合材料预浸料。预浸料充分晾置后按照模板大小进行裁剪、铺叠、模压固化，制备成厚度约为 2 mm 的单向复合材料层压板，并加工成 60 mm×12.5 mm 矩形试样，试样长度方向平行于纤维方向。将试样分组标记后分别悬挂浸没于酸、碱介质中，密封，试样之间及试样与容器壁之间无接触。在每个实验周期结束后取出试样用清水冲洗干净，烘干，进行弯曲性能测试。

腐蚀：玄武岩纤维纱、固化后丝束及复合材料的腐蚀介质均为 2 mol/L 盐酸和 2 mol/L 氢氧化钠溶液，腐蚀温度均为 80 °C；纤维及丝束腐蚀周期为 1、3、5、8、16 和 24 h，复合材料层压板腐蚀周期为 7、14、21 和 28 天。

1.3 力学性能测试

玄武岩单丝强度：玄武岩纤维腐蚀后分出单丝，用 YG004N 型电子单纤维强力仪测试单丝强度，测试夹头隔距为 10 mm，每组实验不少于 25 个有效数据。

丝束拉伸性能测试：给丝束贴加强片，在万能力学试验机上进行拉伸性能测试，试样标段长度 200 mm，有效试样 10 个。

复合材料弯曲性能：按照 GB3356—82 进行三点弯曲性能测试，跨距为 32 mm，考察参数包括弯曲强度和弯曲模量。

2 结果与讨论

2.1 BF-CSH-01 纤维基本性能

玄武岩纤维与玻璃纤维相比含有较多的金属氧化物，尤其是铁的氧化物使其颜色较深，多为深棕色或古铜色，密度也相对玻纤略大些。表 1 列出了 BF-CSH-01、BF-CMD-01 玄武岩纤维及 S-2 玻璃纤维的部分性能。可以看出，BF-CSH-01 玄武岩

纤维具有更高的拉伸强度，甚至超过了 S-2 高强玻璃纤维。

表 1 玄武岩纤维与 S-2 玻纤基本性能

Table 1 Properties of basalt fibers and S-2 glass fiber

Performance	Kind of fiber		
	BF-CSH-01	BF-CMD-01	S-2 GF
Density/(g·cm ⁻³)	2.62	2.63	2.52
Diameter/μm	7.0	10.2	12.3
Tensile strength of tow/MPa	2522	1828	2295
Tensile modulus of tow/GPa	76.7	72.2	78.3
Elongation at break /%	3.56	3.03	3.35

2.2 BF-CSH-01 纤维腐蚀质量变化

图 1 为酸碱介质中 BF-CSH-01 玄武岩纤维质量随腐蚀时间的变化关系。由图 1 可以看出，该纤维经盐酸、氢氧化钠腐蚀后质量均下降，但在 2 种介质中的变化规律却有所不同。在盐酸中纤维质量变化与腐蚀时间近于线性关系；而在氢氧化钠溶液中纤维质量变化起初较为缓慢，腐蚀 3 h 后质量损失仅为 1%，但随着时间延长质量下降越来越快，碱蚀 24 h 的质量损失率甚至超过了同周期酸中的质量损失率。由于在酸性介质和碱性介质中质量随时间的变化前后不一致，仅根据腐蚀一定时间后纤维的质量损失率难以准确判断 BF-CSH-01 玄武岩纤维的耐酸性和耐碱性优劣。

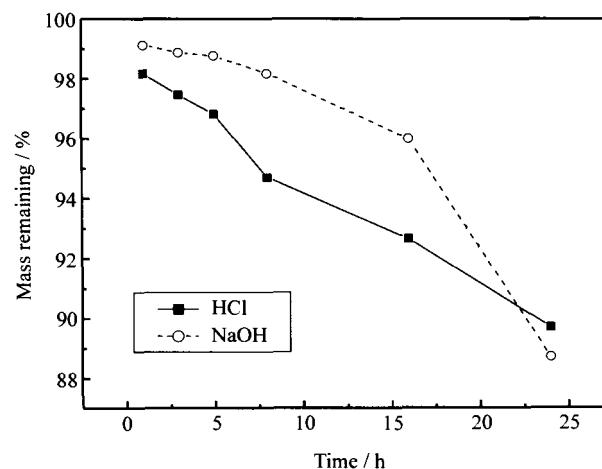


图 1 BF-CSH-01 纤维质量随腐蚀时间的变化曲线

Fig. 1 Variation of BF-CSH-01 fiber mass as a function of corrosion time

2.3 BF-CSH-01 纤维腐蚀后力学性能

为了考察玄武岩纤维在酸性介质和碱性介质中的力学性能变化情况, 在同一温度和浓度条件下对玄武岩纤维原丝、丝束及其增强复合材料试样进行了腐蚀, 并测定了腐蚀不同周期后的玄武岩纤维单丝强度、丝束拉伸性能和复合材料弯曲性能。

2.3.1 单丝强度变化

玄武岩纤维经酸碱腐蚀后的单丝断裂强度变化情况如图 2 所示, 随着腐蚀时间的增加, 2 种介质中的单丝强度都显著下降, 但碱中强度下降更为剧烈。酸蚀 24 h 的单丝强度保持率为 61%, 而碱蚀 3 h 的强度保持率已降至 60%, 碱蚀 5 h 后纤维极易脆断, 已经无法进行单丝强度测试。

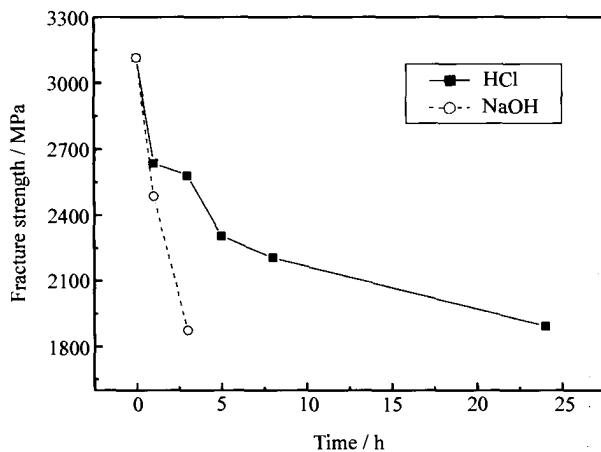


图 2 BF-CSH-01 纤维单丝断裂强度随腐蚀时间的变化

Fig. 2 Variation of fracture strength as a function of corrosion time for BF-CSH-01 filament

对比图 1 和图 2 可以看出, 玄武岩纤维在酸和碱中腐蚀后的质量损失及强度下降趋势并不同步。在碱中腐蚀 3 h 后质量损失率很低时强度降低已十分显著, 而在酸中强度则随着质量损失的增多而逐渐降低。

2.3.2 丝束拉伸性能

玄武岩丝束在酸和碱中腐蚀后的拉伸强度及模量变化如图 3 所示。由图 3(a) 可看出丝束经酸碱腐蚀后拉伸强度变化规律与单丝强度变化规律基本一致, 都是碱蚀后下降程度更大。由于丝束中纤维受到树脂的保护, 在酸和碱中的丝束强度下降都要比单丝强度损失缓和得多。玄武岩丝束拉伸模量在酸碱中变化均较小, 说明纤维模量对介质腐蚀不敏感。这是由于介质腐蚀主要是在纤维表面形成微裂纹等表面缺陷, 纤维拉伸强度对表面缺陷十分敏感; 模量大小主要由纤维的主体结构决定, 所以腐蚀后纤维的模量变化不像强度变化那么明显。

2.3.3 复合材料弯曲性能

图 4 是玄武岩纤维/环氧 648 复合材料在酸碱中浸泡不同时间后的弯曲强度及弯曲模量随浸泡时间的变化曲线。从图中可以看出, 复合材料经酸碱腐蚀后强度下降明显, 特别是碱蚀 28 天后强度已经不足原来的一半; 而在酸蚀 24 天后强度保持率仍达 80% 以上。对玄武岩复合材料腐蚀后弯曲模量的研究可以看出, 其弯曲模量也随着腐蚀时间的增加而降低, 但模量的变化幅度较强度变化小。

纤维复合材料试样中纤维受到树脂的保护, 与腐蚀介质接触的比表面积比玄武岩原丝及丝束试样要小得多, 复合材料内部的大部分纤维并不与腐蚀

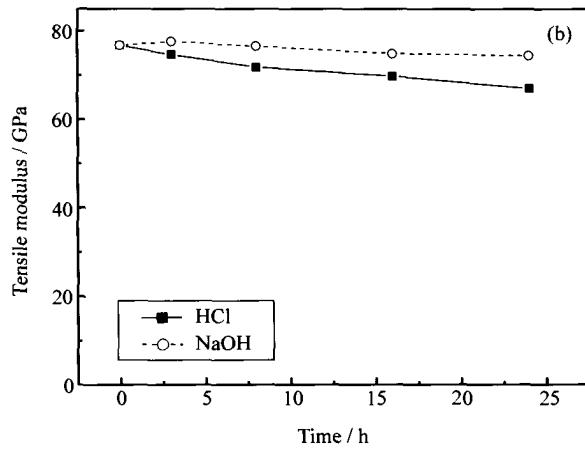
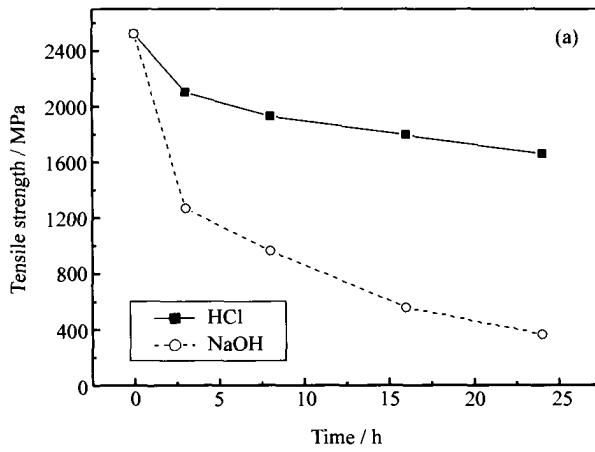


图 3 BF-CSH-01 丝束拉伸强度及模量随腐蚀时间的变化

Fig. 3 Variation of tensile strength and modulus of BF-CSH-01 tow after corrosion

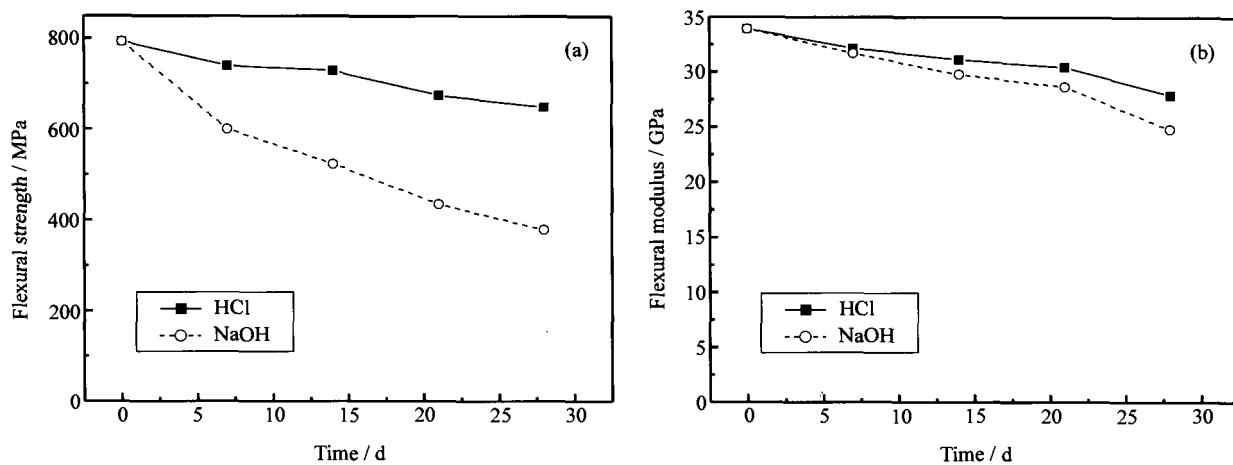


图 4 BF-CSH-01 增强复合材料弯曲性能随腐蚀时间的变化

Fig. 4 Variation of flexural strength and modulus of BF-CSH-01 fiber reinforced composites after corrosion

介质直接接触,其腐蚀过程也要缓和得多。例如,同样是在盐酸中,腐蚀条件相同(温度 80 ℃,浓度 2 mol/L)的情况下,单丝强度和丝束拉伸强度腐蚀 1 天即降为原来的 61% 和 66%,而复合材料的弯曲强度在腐蚀 28 天后仍为原来的 80%。

2.4 BF-CSH-01 纤维耐酸碱性原因分析

BF-CSH-01 玄武岩纤维在酸碱腐蚀过程中的质量变化和力学性能变化规律不一致,为了探讨酸碱腐蚀过程对质量和力学性能的不同影响,对其腐蚀过程中的元素组成和微观形貌变化进行了研究。表 2 是 BF-CSH-01 纤维腐蚀 24 h 后的成分变化情况。

表 2 BF-CSH-01 纤维腐蚀前后能谱分析

Table 2 EDS analysis of BF-CSH-01 basalt fiber before and after corrosion

Element	Untreated		24 h in acid		24 h in alkali		%
	Mass fraction	Atom fraction	Mass fraction	Atom fraction	Mass fraction	Atom fraction	
	O	34.24	50.21	35.65	51.16	40.11	56.73
Na	2.53	2.59	1.20	1.20	2.00	1.97	
Mg	2.98	2.88	1.41	1.34	3.25	3.03	
Al	8.96	7.79	6.44	5.48	8.12	6.81	
Si	32.75	27.35	41.87	34.23	28.15	22.68	
K	2.53	1.52	1.93	1.14	1.93	1.11	
Ca	5.67	3.32	4.53	2.60	6.20	3.50	
Fe	10.34	4.34	6.97	2.86	10.24	4.16	

从表 2 可以看出, BF-CSH-01 玄武岩纤维酸

腐蚀后 Na、Mg、K、Ca、Fe 等金属元素相对含量明显减少,从而造成 Si 元素相对含量的增加;而碱蚀后主要元素的相对含量基本保持不变。在酸性介质中,玄武岩纤维中的 Fe、Na、Ca、Mg 等金属元素相对含量减少是因为离子交换机制而被析出,即被 H⁺ 置换。玄武岩纤维受碱性溶液腐蚀时,主要为 OH⁻ 与纤维中硅氧骨架网络的反应,直接导致玄武岩纤维中硅酸盐离子网络的断裂,但由于网络断裂所引起的是整体的剥落,故从微区看各元素比例变化不太明显。

酸碱腐蚀前后 BF-CSH-01 纤维的微观形貌变化分别如图 5 所示。可以看出,玄武岩纤维酸蚀后表面形貌变化较小,说明在酸性介质中玄武岩纤维的金属元素损失对 BF-CSH-01 结构破坏较小。BF-CSH-01 纤维在碱性介质中表面损伤逐渐增大。碱蚀 3 h 后纤维表面已有较明显的损伤,并且随着腐蚀时间增加纤维表面缺陷增多,腐蚀 24 h 后纤维表面大量剥落形成明显的坑洞。从纤维腐蚀后的微观形貌也可以看出纤维在碱蚀后遭到了严重破坏,纤维表面缺陷明显增多,导致其强度急剧下降;而酸的侵蚀并没有使纤维表面产生明显的缺陷,故强度下降平缓。可见碱对该玄武岩纤维的损伤比较严重,即 BF-CSH-01 纤维的耐碱性不如其耐酸性。这和文献[9]中 BF-CMD-01 玄武岩纤维的耐酸碱性正好相反。

2.5 两种玄武岩纤维的耐酸碱性对比

BF-CSH-01 玄武岩纤维的耐酸性优于耐碱性,和本课题组前期研究的 BF-CMD-01 玄武岩纤维的

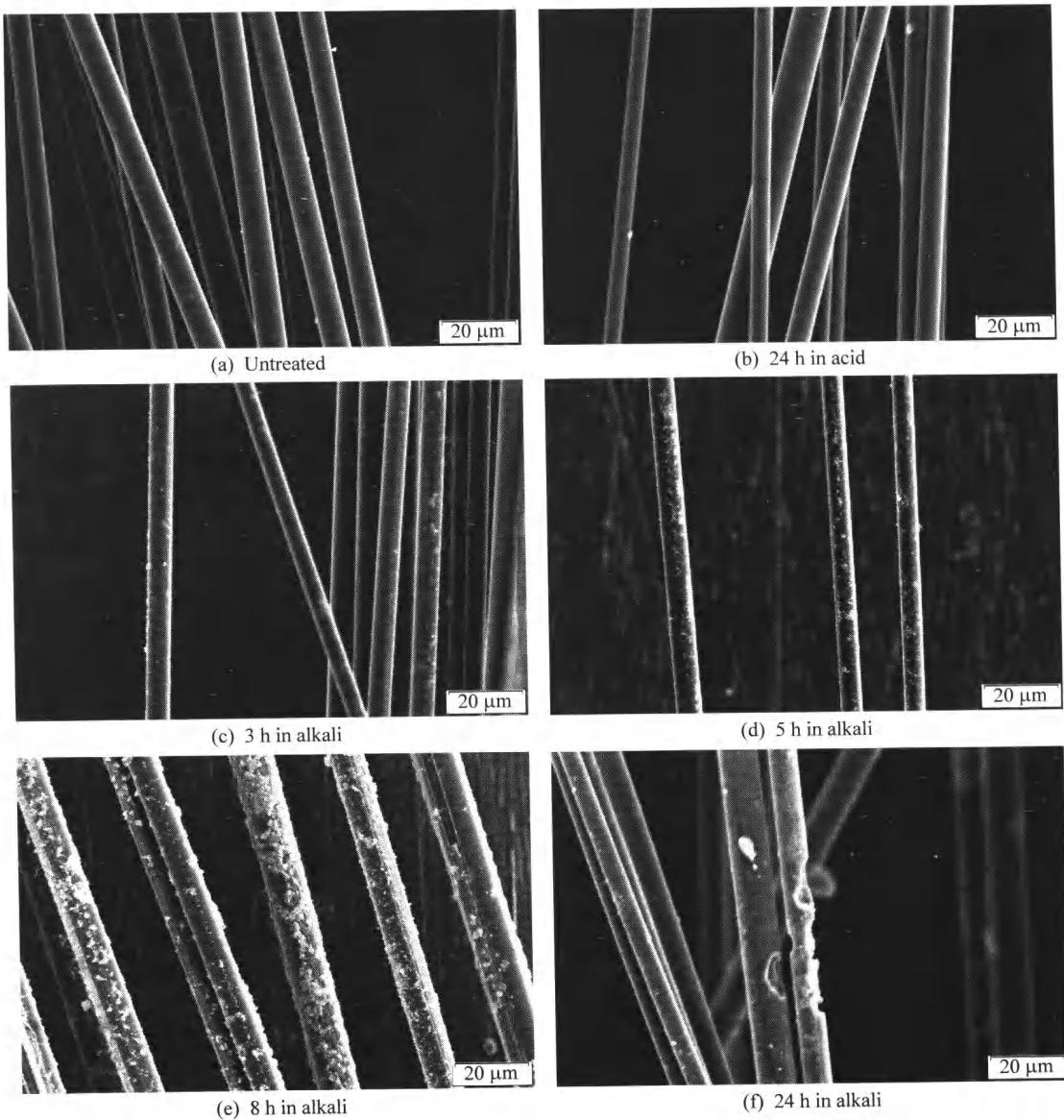


图 5 BF-CSH-01 玄武岩纤维酸碱蚀前后 SEM 照片

Fig. 5 SEM photographs of BF-CSH-01 basalt fiber before and after acid and alkali corrosion

耐酸碱性^[9]相反。为了探讨两者耐酸碱性的差异, 对 2 种纤维酸蚀后和碱蚀后的成分进行了对比分析, BF-CSH-01 和 BF-CMD-01 玄武岩纤维腐蚀 24 h 后元素质量组成变化情况如表 3。

从表 3 可以看出, 2 种玄武岩纤维组成元素相同, 但 BF-CMD-01 纤维的金属元素含量更高。BF-CSH-01 玄武岩纤维经盐酸腐蚀后 Na、Mg、K、Ca、Fe 等金属元素相对含量减少; 而碱蚀后则主要是各元素的相对含量基本保持不变, Al 元素的变化规律与 Si 元素相似。与 BF-CSH-01 玄武岩纤维不同的是, BF-CMD-01 纤维酸腐蚀后除了 Na、Mg、K、Ca、Fe 等金属元素减少外, Al 元素

含量也急剧减少, 而 O、Si 元素的质量百分比则相对增大, 在碱中腐蚀后 Al 元素含量则未见减少。

金属元素含量高是 BF-CMD-01 纤维耐酸性较差的一个重要原因。由表 3 可得 BF-CSH-01 纤维中金属元素质量分数为 33.00%, 而 BF-CMD-01 纤维的金属元素质量分数为 38.30%, 并且前者酸蚀过程 Al 元素并不损失, 而后者中 Al 元素却损失殆尽。酸腐蚀时 BF-CMD-01 纤维中 Al、Na、Mg、K、Ca、Fe 等金属元素大量损失, 使纤维性能急剧下降; 而对于 BF-CSH-01 纤维, 由于金属元素含量较少, 同时 Al 元素又不损失, 故纤维的结构损伤要小得多。

表 3 两种玄武岩纤维能谱分析

Table 3 EDS analysis of two kinds of basalt fiber

Element	wt%					
	Untreated		24 h in acid		24 h in alkali	
	Fiber A	Fiber B	Fiber A	Fiber B	Fiber A	Fiber B
O	34.24	35.17	35.65	51.36	40.11	35.76
Na	2.53	4.73	1.2	0.00	2.20	4.09
Mg	2.98	4.63	1.41	0.00	3.25	3.97
Al	8.96	8.63	6.44	0.70	8.12	7.45
Si	32.75	26.53	41.87	48.02	28.15	28.64
K	2.53	2.24	1.93	0.11	1.93	1.88
Ca	5.67	6.91	4.53	0.00	6.20	8.85
Fe	10.34	11.16	6.97	0.00	10.24	9.36

Fiber A: BF-CSH-01 basalt fiber; Fiber B: BF-CMD-01 basalt fiber

3 结 论

(1) BF-CSH-01 玄武岩纤维的耐酸性优于耐碱性, 而 BF-CMD-01 玄武岩纤维的耐碱性优于耐酸性。

(2) BF-CSH-01 纤维酸碱腐蚀过程中的质量和强度下降规律存在较大差异: 在酸性介质中, 随着腐蚀时间的延长, 纤维单丝强度及质量均缓慢降低; 而在碱性介质中, 随着腐蚀时间延长, 虽然单丝强度大幅降低, 纤维质量变化却并不明显。

(3) BF-CSH-01 玄武岩纤维单丝强度与丝束拉伸强度在酸和碱中随腐蚀时间的变化规律相同, 均为碱蚀后强度下降幅度大于酸蚀的; BF-CSH-01 玄武岩纤维增强复合材料的弯曲强度在碱蚀后的下降程度大于酸蚀后的, 而 2 种介质中的模量下降都较少。

参考文献:

- [1] 叶鼎铨. 玄武岩连续纤维: 21 世纪的新材料 [J]. 建材工业信息, 2002(6): 5-6.
Ye Dingquan. Basalt continuous fiber: New material of 21 century [J]. Building Materials Industry Information, 2002(6): 5-6.
- [2] 石钱华. 国外连续玄武岩纤维的发展及其应用 [J]. 玻璃纤

维, 2003(4): 27-31.

Shi Qianhua. Overseas development and application of basalt continuous fiber [J]. Fiber Glass, 2003(4): 27-31.

- [3] Medvedyev O O, Tsybulya Y L. The outlook for the use of basalt continuous fibers for composite reinforcement [C]// International SAMPE Technical Conference. Covina, CA: SAMPE, 2004: 275-279.
- [4] Czigany T, Vad J, Poloskei K. Basalt fiber as a reinforcement of polymer composites [J]. Periodica Polytechnica, Mechanical Engineering, 2005, 49(1): 3-14.
- [5] Czigany T. Basalt fiber reinforced hybrid polymer composites [J]. Materials Science Forum, 2005, 473/474: 59-66.
- [6] Czigany T. Special manufacturing and characteristics of basalt fiber reinforced hybrid polypropylene composites: Mechanical properties and acoustic emission study [J]. Composites Science and Technology, 2006, 66: 3210-3220.
- [7] 黄根来, 孙志杰, 王明超, 等. 玄武岩纤维及其复合材料基本力学性能实验研究 [J]. 玻璃钢/复合材料, 2006(1): 24-27.
Huang Genlai, Sun Zhijie, Wang Mingchao, et al. Experimental research on mechanical properties of basalt fiber and composites [J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2006 (1): 24-27.
- [8] 王广健, 尚德库, 胡琳娜, 等. 玄武岩纤维的表面修饰及生态环境复合过滤材料的制备与性能研究 [J]. 复合材料学报, 2004, 21(6): 38-44.
Wang Guangjian, Shang Deku, Hu Linna, et al. Investigation of modification of basalt fiber and preparation of ecomaterials thereof [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(6): 38-44.
- [9] 王明超, 张佐光, 孙志杰, 等. 连续玄武岩纤维及其复合材料耐腐蚀特性 [J]. 北京航空航天大学学报, 2006, 32(10): 1255-1258.
Wang Mingchao, Zhang Zuoguang, Sun Zhijie, et al. Corrosion resistance characteristic of continuous basalt fiber and its reinforcing composites [J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2006, 32(10): 1255-1258.
- [10] Sim J, Park C, Moon D Y. Characteristics of basalt fiber as a strengthening material for concrete structures [J]. Composites Part B, 2005, 36: 504-512.
- [11] 王 岚, 陈 阳, 李振伟. 连续玄武岩纤维及其复合材料的研究 [J]. 玻璃钢/复合材料, 2000(6): 22-24.
Wang Lan, Chen Yang, Li Zhenwei. Property of continuous basalt fiber and composites [J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2000(6): 22-24.