连续玄武岩纤维及其复合材料耐腐蚀特性

王明超 张佐光 孙志杰 李 敏

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 通过考察玄武岩纤维在蒸馏水、氢氧化钠溶液及盐酸中煮沸 3 h 后的强度与质量变化,及其复合材料在 8 种化学介质中分别浸泡 15 d、30 d 和 90 d 后的力学性能与表面形态变化,对一种国产连续玄武岩纤维及其复合材料的耐化学介质腐蚀性能进行了实验研究. 结果表明,该玄武岩纤维及其复合材料都有很好的耐水及耐碱性能,且纤维的耐碱性能优于其耐酸性能. 由于玄武岩纤维的耐酸碱性能差异,使复合材料具有如下腐蚀特性:酸性介质中,复合材料弯曲强度和弯曲模量同步降低;碱性介质中,复合材料弯曲强度降低,而弯曲模量几乎保持不变.

关 键 词: 复合材料; 玄武岩纤维; 耐腐蚀性能; 力学性能

中图分类号: TB 332

文献标识码: A **文 章 编 号**: 1001-5965(2006)10-1255-04

Corrosion resistance characteristic of continuous basalt fiber and its reinforcing composites

Wang Mingchao Zhang Zuoguang Sun Zhijie Li Min

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

Abstract: To explore the corrosion property of a new kind basalt fiber and its reinforcing composites, the basalt fiber was boiled 3 h in water, sodium hydroxide and hydrochloric acid. The residual tensile strength and mass loss of basalt fiber after boiled were investigated. It was showed that the alkali resistance of the basalt fiber is better than acid resistance. To investigate the chemical durability of basalt composite in different mediums, samples were immersed in eight kinds of chemical mediums for 15, 30 and 90 days. After each period of immersion, the bending properties were tested and surface morphologies were observed. Study results reveal that the corrosion behavior of composite is very different in acid and alkaline due to the basalt fiber resistance difference. In acid mediums, the bending strength and bending module change in the same way. In alkaline mediums, bending module is very blunt compared with bending strength, bending module keeps close to the originality while bending strength declines gradually.

Key words: composites; basalt fiber; corrosion resistance; mechanical property

玄武岩纤维及其复合材料具有耐腐蚀性好、导热系数低及使用温度范围广等优点,在国内外引起了广泛关注,应用前景十分广阔. 耐介质腐蚀性能很大程度上影响着玄武岩纤维及其复合材料的应用范围和使用效果,文献报道表明,不同产地的玄武岩纤维耐化学介质性能存在着很大的差异,有的耐酸性较好,有的则是耐碱性较好[1-3]. 近几年国内也有公司开始研制玄武岩纤维,但其相关性能研究却很少. 本文选用一种国产玄武岩纤维进行耐化学腐蚀性能研究,考察该纤维及其复合材料的耐水、耐有机溶剂及耐酸碱性能,探讨其耐腐蚀特性,以期为更好地开发及应用玄武岩纤维提供参考.

1 试样制备与测试

研究所用玄武岩纤维由黑龙江镜泊湖玄武岩

收稿日期: 2006-04-20

作者简介: 王明超(1980-),男,河南南阳人,博士生, mingchw@mse.buaa.edu.cn.

纤维有限公司提供. 纤维耐化学介质性能测试采用纤维丝束试样,玄武岩纤维增强复合材料的耐化学介质性能采用复合材料层压板试样.

1.1 纤维丝束

以丙酮为溶剂,配制环氧648/三氟化硼单乙胺(100 3)胶液,使纤维原纱充分浸渍;浸胶后的纤维丝束缠绕固定于长约400 mm的木质框架上,保持一定张力,170℃固化30 min. 选取外观均匀、光滑、平直无缺陷的试样,两端粘贴硬纸板作为加强片,在无惯性拉力试验机上进行拉伸性能测试,试样标段长度200 mm,有效试样15个.

玄武岩纤维质量损失率:取一定质量纤维原纱,在不同介质中煮3 h后取出,蒸馏水冲洗,干燥,称重,计算质量损失率.

玄武岩纤维强度保持率:取固化后纤维丝束,在不同介质中煮3 h后取出,蒸馏水冲洗,干燥,测试拉伸性能并与未煮试样对比.

试验介质:蒸馏水,0.5 mol/L氢氧化钠,2 mol/L氢氧化钠,2 mol/L盐酸.

1.2 复合材料层压板

采用湿法缠绕法制备玄武岩纤维/环氧648复合材料预浸料. 预浸料充分晾干后按照模板大小进行裁剪、铺叠,模压,制备成厚度约2 mm的单向复合材料层压板,再用砂轮锯切割成60 mm×12.5 mm的矩形试样,试样长度方向平行于纤维方向. 将试样分组标记后用细铜丝悬挂浸没于不同化学介质中,密封. 试样之间及试样与容器壁之间无接触,在室温条件下,浸泡周期分别为15 d、30 d和90 d. 在每个试验周期结束后取出试样用清水冲洗干净,烘干. 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. 试验介质:30%硫酸,5%盐酸,5%硝酸,10%氢氧化钠,饱和碳酸钠溶液,10%氨水,丙酮,蒸馏水.

2 结果与讨论

2.1 玄武岩纤维耐腐蚀特性

玄武岩纤维由天然玄武岩矿石熔融纺丝制成,不同地区矿石组分的差异会使玄武岩纤维的性能有很大不同[4]. 所研究的玄武岩纤维和S-2玻璃纤维的部分性能对照及化学成分分析如表1及表2所示. 玄武岩纤维密度为2.63 g/cm^3,稍大于玻璃纤维,颜色为黑棕色,其拉伸性能稍低于S-2玻璃纤维,而吸水率显著小于后者. 从表2可以看出,玄武岩纤维的化学成分比S-2玻璃纤维复杂得多,尤其是含有较多的钙、钠、钾、铁等金属元素. 富含铁元素是玄武岩纤维与玻璃纤维的最显著差别,这不仅使玄武岩纤维呈黑棕色并具有比玻璃纤维更大的密度,还赋予了玄武岩纤维更多特性,如更低的热传导系数及较好的介电性能[3]. 有关玄武岩纤维更为详细的力学性能参见文献[5].

表1 玄武岩纤维的基本性能

性能参数	纤维种类	
	玄武岩纤维	S-2玻璃纤维
密度/(g·cm^{-3})	2.63	2.52
纤维直径/μm	10.2	12.3
拉伸强度/MPa	1828	2295
拉伸模量/GPa	72.2	78.3
断裂伸长率/%	3.03	3.35
吸水率/%	0.15	0.80

表2 玄武岩纤维及S-2玻璃纤维SEM能谱分析 %

元素	玄武岩纤维		S-2玻璃纤维	
	质量比	原子比	质量比	原子比
O	28.46	43.80	35.62	48.55
Na	4.54	4.86	–	–
Mg	4.26	4.32	7.46	6.69
Al	7.61	6.95	17.66	14.27
Si	31.19	27.34	39.26	30.49
K	2.45	1.54	–	–
Ca	9.37	5.75	–	–
Ti	1.29	0.66	–	–
Fe	10.83	4.78	–	–
总计	100	100	100	100

玄武岩纤维在蒸馏水、氢氧化钠溶液及盐酸3种介质中煮3 h后的质量损失率及强度保持率测试结果分别见表3和表4.

表3 不同介质中煮3 h后玄武岩纤维的质量损失

介质	原始质量/g	浸泡后质量/g	质量损失率/%
H_2O	18.75	18.61	0.4
2 mol/L NaOH	21.26	20.38	4.3
2 mol/L HCL	19.67	18.02	8.1

表4 不同介质中煮3 h后玄武岩纤维的强度保持率

介质	原始强度/MPa	浸泡后强度/MPa	强度保持率/%
H_2O		1824	99.8
2 mol/L HCL	1828	1197	65.5
0.5 mol/L NaOH		1751	95.8
2 mol/L NaOH		1492	81.6

玄武岩纤维水煮3 h后的质量损失率仅有0.4%,强度保持率达到99.8%,几乎未发生变化,表明其具有良好的耐水性. 玄武岩纤维在2 mol/L氢氧化钠溶液中煮3 h后的质量损失率与文献[1-3]中的5%相近,但在同浓度盐酸中煮3 h后的质量损失率几乎是氢氧化钠溶液中的2倍,远大于文献[1-3]中的2.2%,并且表3中酸煮后的玄武岩纤维强度保持率也显著低于碱煮后的,表明所研究的玄武岩纤维与文献中的玄武岩

纤维性能上存在较大差异,耐碱性能明显优于耐酸性能,特别是当碱液浓度较低时(如 0.5 mol/L 氢氧化钠),其强度保持率与在水中的数值接近. 这是由于玄武岩纤维中含有较多的碱金属氧化物,使其具有较强的耐碱性溶液腐蚀能力.

2.2　复合材料耐化学介质性能

2.2.1　耐水及丙酮性能

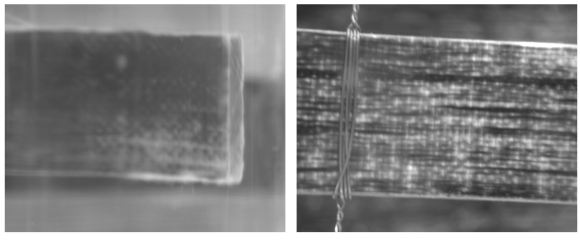
玄武岩纤维/648 复合材料在蒸馏水及丙酮中浸泡不同时间后的弯曲强度及弯曲模量列于表 5. 从中可以看出,复合材料在 2 种介质中浸泡后的弯曲模量与弯曲强度在 90 d 内均未发生明显变化,说明玄武岩纤维复合材料具有很好的耐水及耐有机溶剂性能.

表 5　蒸馏水及丙酮中玄武岩纤维增强复合材料力学性能变化

时间/d	蒸馏水		丙酮	
	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa
0	1 115	43.7	1 115	43.7
15	1 108	40.7	1 156	42.8
30	1 052	41.1	1 168	45.0
90	1 120	43.7	1 177	42.6

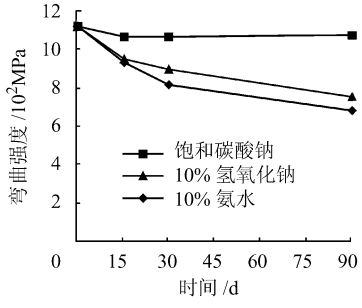
2.2.2　耐碱性介质性能

图 1 给出了玄武岩纤维/648 复合材料在饱和碳酸钠溶液、10% 氢氧化钠溶液和氨水中的弯曲性能随浸泡时间的变化曲线. 从图中可以看出,复合材料在碱性较弱的饱和碳酸钠溶液中浸泡多天后的弯曲强度几乎不发生变化,在 10% 氢氧化钠溶液和氨水中浸泡 90 d 后弯曲强度下降到原来的 70% 左右. 虽然复合材料的弯曲强度有一定程度的下降,但弯曲模量在 90 d 内下降很少. 弯曲试样的表面形貌变化也直观地反映了复合材料腐蚀情况. 如图 2 所示,经过长时间浸泡,饱和碳酸钠溶液中的试样只在棱角处及少数局部区域发生变色;而在碱性较强的氢氧化钠溶液及氨水中,试样表面均出现了大量白色斑点,说明复合材料在碱性较强的溶液中受到的腐蚀更为严重.

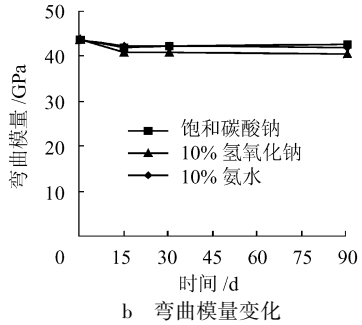


a　饱和 Na_2CO_3 溶液　　b　10% NaOH 溶液

图 2　碱性介质中浸泡后的复合材料试样表面照相



a　弯曲强度变化

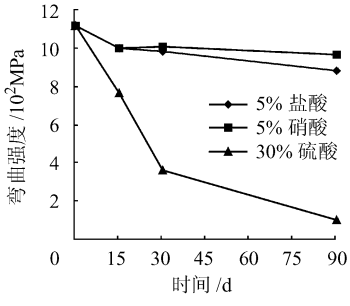


b　弯曲模量变化

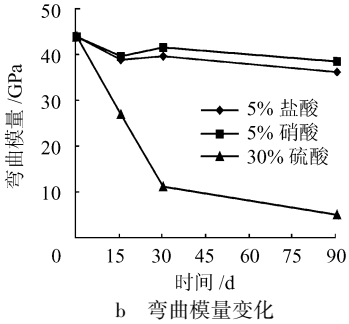
图 1　玄武岩纤维复合材料在碱性介质中的弯曲性能

2.2.3　耐酸性介质性能

图 3 是玄武岩纤维复合材料在 5% 盐酸、5% 硝酸和 30% 硫酸等酸性介质中的弯曲性能随浸泡时间的变化曲线. 可以看出,在盐酸和硝酸中长期浸泡后的弯曲性能仍保持了较高的水平. 但由于硫酸浓度过大,复合材料的弯曲强度和弯曲模量均急剧下降. 如图 4 所示,硫酸溶液中的试样形貌变化也十分剧烈,从图4a ~ 图4d试样表面白色



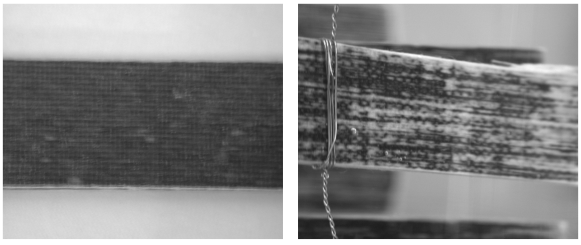
a　弯曲强度变化



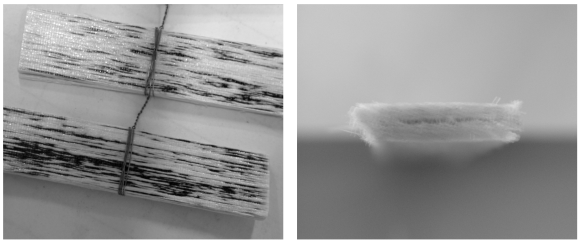
b　弯曲模量变化

图 3　玄武岩纤维复合材料在酸性介质中的弯曲性能

区域逐渐增多,直至最后试样腐蚀开裂,说明在30%硫酸溶液中玄武岩纤维的化学成分发生了改变,由棕黑色转变为白色,导致复合材料腐蚀破坏. 而稀盐酸及稀硝酸中的试样形貌变化与氢氧化钠溶液及氨水中的相似,虽出现了大量均匀分布的白色斑点,但不存在大面积的白色区域.



a 出现白色斑点 b 形成白色区块



c 白色区域增多 d 试样端部开裂

图 4 硫酸溶液中玄武岩纤维复合材料试样形貌变化

对比复合材料在碱性溶液及酸性溶液中的力学性能变化行为,发现在碱性溶液中弯曲强度下降的同时弯曲模量却几乎保持不变,而在酸性溶液中两者的下降趋势基本一致,这说明玄武岩纤维复合材料在 2 类介质中的腐蚀机理不同. 考察其原因,可能是玄武岩纤维的耐酸性能与耐碱性能差异造成的. 在酸性介质中,玄武岩纤维受到了强烈腐蚀,自身的强度及模量降低,从而导致复合材料的弯曲强度和弯曲模量同步下降;在碱性溶液中,玄武岩纤维的性能下降很小,纤维与基体间的界面腐蚀弱化对复合材料的力学性能变化起主导作用,因此,对复合材料界面性能敏感的强度性能就发生了明显的下降,而对界面强度不太敏感的弯曲模量则基本保持不变. 为了准确理解玄武岩纤维增强复合材料在不同介质中的腐蚀机理,仍需要对玄武岩纤维复合材料的腐蚀破坏过程进行更加深入的力学行为分析及界面研究.

3 结 论

1) 所研究的玄武岩连续纤维具有较好的耐水、耐酸及耐碱性能,并且其耐碱性能优于耐酸性能;

2) 玄武岩纤维/环氧 648 复合材料具有出色的耐水、耐碱及耐有机溶剂性能;

3) 玄武岩纤维耐酸及耐碱性能的差异使玄武岩纤维/环氧 648 复合材料表现出不同的耐酸及耐碱腐蚀特性,酸性介质中复合材料弯曲强度及弯曲模量随着浸泡时间同步下降,碱性介质中弯曲强度发生明显下降,而弯曲模量则基本保持不变.

参考文献 (References)

[1] 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(in Chinese)

[2] Sim J, Park C, Moon D Y. Characteristics of basalt fiber as a strengthening material for concrete structures[J]. Composites Part B Engineering,2005,36: 504-512

[3] 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(in Chinese)

[4] 胡显奇,罗益锋,申屠年. 玄武岩连续纤维及其复合材料[J]. 高科技纤维及应用, 2002, 27(2):1-6
Hu Xianqi, Luo Yifeng, Shen Tunian. Basalt continuous fiber and its reinforcing composite material[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2002, 27(2):1-6(in Chinese)

[5] 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/Co-mposites, 2006(1): 24-27(in Chinese)

[6] Militky J, Kovacic V, Rubnerová J. Influence of thermal treatment on tensile failure of basalt fibers[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2002, 69:1025-1033