

## Вплив розчинів кислот на формування структури базальтового волокна

Володимир Гоц<sup>1</sup>, Петро Пальчик<sup>2</sup>, Оксана Бердник<sup>3</sup>

Київський національний університет будівництва і архітектури  
31, просп. Повітрофлотський, Київ, Україна, 03037

<sup>1</sup>knubatbkv@ukr.net, orcid.org/0000-0001-7702-1609

<sup>2</sup>pppalchik@ukr.net, orcid.org/0000-0002-8011-6913

<sup>3</sup>kсениарежник87@gmail.com, orcid.org/0000-0001-5321-3518

**Анотація.** Перспективним напрямом досліджень і розвитком промислового виробництва визначило сталу тенденцію розвитку наукових досліджень і створення нових високоефективних теплозвукоізоляційних виробів з підвищеними експлуатаційними характеристиками. Базальтове волокно є екологічно чиста сировина для виробництва теплозвукоізоляційних виробів, яка має високу температуростійкість, кислотостійкість, що є одним з найважливіших показників.

Базальтові волокна являють собою склоподібну або субмікрористалічну речовину, поведінка якої в розчинах різної хімічної природи обумовлюється певними закономірностями. Стійкість базальтових волокон до дії неорганічних кислот залежить від їх хімічного складу і умов обробки.

Підвищення температури розчину кислоти пришвидшує процес вилогування, що супроводжується гідротермальним старінням скелету волокна, по аналогії з гідротермальним старінням силікагелів. Підвищення стійкості мінеральних волокон до дії неорганічних кислот під впливом термообробки відбувається за рахунок відповідних структурних змін матеріалу базальтового волокна. Залежність хімічного складу базальтового волокна, різних родовищ, температурна обробка розчину і кислотами, швидкість витягування, охолодження відіграє визначальну роль у формуванні структури.

Метою досліджень є отримання гнучких теплозвукоізоляційних виробів на основі модифікованого базальтового волокна, базальтового волокна з розчинами кислот.



**Володимир Гоц**  
професор, завідувач кафедри технології будівельних конструкцій і виробів,  
д.т.н., проф.



**Петро Пальчик**  
доцент кафедри технології будівельних конструкцій і виробів,  
к.т.н., доц.



**Оксана Бердник**  
асистент кафедри технології будівельних конструкцій і виробів

Методами експериментальних досліджень були використані сучасні методи, такі як: хімічний елементний аналіз, оптична і електронна мікроскопія, гравіметричний аналіз та інші. Вивчення фізико-механічних властивостей і термомеханічних характеристик проведено по традиційним методикам згідно з нормативними документами.

Факторами, які визначають структурні, фізико-механічні і хімічні властивості базальтового волокна є термічна передісторія базальтової породи/розплаву/волокна.

Термічна передісторія базальтової породи:

- умови остигання магматичної лави (швидкість охолодження, максимальна температура лави);

- мінеральний склад; ступінь рівноваги породи.

В залежності від співвідношення параметрів технологічного процесу, мінерального і хімічного складу базальтової шихти, процесу створення структури базальтового волокна можливо надати певну спрямованість, що дає можливість отримання базальтового волокна з наперед заданими властивостями.

Перспективами подальших досліджень є визначення режимів технологічного процесу (охолодження базальтового волокна і процесу стабілізації).

**Ключові слова.** Температурна передісторія, кислотостійкість базальтового волокна, температура розплаву, базальтові волокна, зона кристалітності.

## ВСТУП

Інтенсивне забруднення навколишнього середовища, обумовлене розвитком промислового виробництва, і значне підвищення вартості енергоносіїв, при прогнозованому скороченні їх світових запасів визначило стали тенденцію розвитку наукових досліджень по створенню нових високоефективних теплозвукоізоляційних матеріалів. Це визначило розробку і прийняття нових нормативних документів, які встановлюють жорсткі вимоги до теплового захисту житлових будинків і споруд, а також до енергоефективності виробничих процесів.

Вимоги керівних, законодавчих і наглядових органів ЄС визначають пріоритет розвитку енергозберігаючих технологій при умові забезпечення захисту довкілля. Окремо визначені вимоги до екологічності продукції; її безпечного застосування при унеможливленні негативного впливу на здоров'я людини.

Тому створенню нових і розвитку існуючих енергозберігаючих, екологічно чистих технологій по виробництву високоефективних теплозвукоізоляційних виробів приділяється особлива увага.

## МЕТА І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Метою досліджень є отримання гнучких теплозвукоізоляційних виробів на основі модифікованого базальтового волокна. Експериментальні дослідження були виконані за допомогою сучасних методів, таких як: хімічний елементний аналіз, оптична і електронна мікроскопія, гравіметричний аналіз та інші. Вивчення фізико-механічних властивостей і термомеханічних характеристик проведено по традиційним методикам згідно з нормативними документами.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ПОЯСНЕННЯ

Теплозвукоізоляційні вироби широко застосовуються сучасній техніці: машинобудуванні, судобудуванні, аерокосмічній сфері та інших галузях промисловості. Умови роботи в цих галузях промисловості передбачають одночасний вплив на теплозвукоізоляційні матеріали факторів різної природи і високої інтенсивності.

Базальтові волокна являють собою склоподібну або субмікросталічну речовину, поведінка якої в розчинах різної хімічної природи обумовлюється певними закономірностями. Дослідниками [1, 2, 3, 6, 7] показано, що стійкість базальтових волокон до дії неорганічних кислот залежить від їх хімічного складу і умов обробки. Підвищення температури розчину кислоти пришвидшує процес вилуговування, що супроводжується гідротермальним старінням скелету волокна, по аналогії з гідротермальним старінням силікагелів. Збільшення вмісту  $\text{SiO}_2$  завжди призводить до зростання стійкості волокон. Згідно літературних джерел [5, 8, 10] базальтові волокна з вмістом  $\text{SiO}_2 > 50\text{...}60\%$  не розчиняються в кислотах. Вплив оксидів заліза і алюмінію, на кислотостійкість базальтового волокна носить складний і суперечливий характер. По результатам досліджень впливає, що заміна в склі  $\text{SiO}_2$  на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  призводить до зниження кислотостійкості волокна. Однак таке зниження не прямо пропорційне підвищенню вмісту оксидів заліза. Так заміщення оксидів  $\text{CaO}$  і  $\text{MgO}$  на оксиди заліза в

кількості 3...15%, без зміни вмісту  $\text{SiO}_2$ , спочатку знижує кислотостійкість (концентрація  $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$  до 7,5%), а при подальшому підвищенню сполук заліза призводить до збільшення кислотостійкості волокна в 3 і більше рази. Встановлено [9], що заміна  $\text{CaO}$  на  $\text{MgO}$  (без зміни вмісту  $\text{SiO}_2$ ) призводить до підвищення кислотостійкості волокон. Відсутність  $\text{MgO}$  приводить до розчинення волокон в кислотах, а повна заміна  $\text{CaO}$  на  $\text{MgO}$  надає волокнам високу кислотостійкість. Збільшення вмісту  $\text{MgO}$  також позитивно впливає на якість волокон, їх міцність, еластичність і температуростійкість. Вплив оксиду  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на кислотостійкість базальтового волокна, залежить від багатьох факторів. При абсолютному збільшенні вмісту  $\text{Al}_2\text{O}_3$  кислотостійкість волокна прогресивно знижується, що можливо пояснити тим, що в момент утворення волокна  $\text{Al}$  знаходиться в шестерній координації і розміщується не у вузлах каркасу, а в пустотах, внаслідок чого каркас послаблюється і його кислотостійкість падає. При значному збільшенні кількості  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (і відповідному зменшенні вмісту  $\text{MgO}$ ) іон  $\text{Al}^{+3}$  переходить в шестерну координацію і переміщується із вузлів решітки в її пустоти. При цьому погіршуються хімічні (хімічна стійкість), механічні (модуль пружності) і кристалізаційні властивості стекол [16]. Було показано [9, 12, 11, 13, 14], що базальтове волокно, яке вміщує до 49%  $\text{SiO}_2$ , не розчиняється соляною кислотою, а вилугується з утворенням кремнеземистого залишку. При спостереженні процесу вилугування базальтового волокна в 2н соляній кислоті було встановлено [15], що під дією кислоти на волокно оксиди заліза переходять в розчин і вилужені ділянки волокна («оболонка») знебарвлюється, тоді як внутрішні ділянки волокна («стрижень»), які ще не вступили у взаємодію з кислотою, залишаються забарвленими. Діаметр волокна спочатку збільшується, а потім по мірі розвитку процесу вилугування зменшується приблизно до початкової величини. Діаметр внутрішнього «стрижня» безперервно зменшується і з часом «стрижень» зникає. Залишається безбарвне волокно циліндрич-

ної форми, яке вміщує більш як 98% окису кремнію і має температуростійкість 1200 - 1500°C.

В літературних джерелах [17, 18, 19, 20] показано, що термообробка базальтового волокна при температурі 800°C, різко підвищує їх кислотостійкість. Підвищення стійкості мінеральних волокон до дії неорганічних кислот під впливом термообробки пояснюється за рахунок відповідних структурних змін матеріалу базальтового волокна.

На основі досліджень [19] взаємодії базальтових волокон з різних гірських порід з киплячими розчинами сірчаної і соляної кислот запропонували розділити волокна з базальтів за кислотостійкістю на три основних типи:

- мало розчинні в кислотах зі збереженням форми і кольору волокна;
- частково розчинні в кислотах;
- повністю розчинні в кислотах.

Як видно з вищенаведеного, результати досліджень у різних авторів суттєво відрізняються, що свідчить про не до кінця визначену роль впливу кожного хімічного елементу на корозійну стійкість базальтового волокна. Аналіз результатів досліджень вищезгаданих авторів вказує на те, що взаємодія базальтового волокна з кислотами залежить не стільки від хімічного складу волокна, скільки від хімічної і структурної форми, в якій знаходиться матеріал волокна (ступінь окислення, координаційне число, ступінь досконалості кристалічної решітки і т.д.). Преважний вплив на корозійну стійкість базальтового волокна здійснює співвідношення хімічних елементів, їх концентрація, температурна передісторія та інші технологічні фактори.

Факторами, які визначають структурні, фізико-механічні і хімічні властивості базальтового волокна є термічна передісторія базальтової породи/розплаву/волокна.

Термічна передісторія базальтової породи включає в себе такі складові:

- умови остигання магматичної лави (швидкість охолодження, максимальна температура лави);

- мінеральний склад; ступінь рівноваги породи

- розмір і структуру зон кристалітності;
- ступінь дефектності поверхні волокна.

Також важливим параметром, який характеризує те, як матеріал волокна реагує на механічні зусилля при незмінних показниках оточуючого середовища є міцність на розтяг. Міцність на розтяг показує значення зусиль розтягу, при якому деформація матеріалу переходить із пружної стадії в пластичну. Базальтне волокно, має достатньо високу міцність на розтяг, в порівнянні з іншими волокнами (Табл. 1.).

**Табл. 1.** Показники механічної міцності безперервних волокон

**Table 1.** Indicators of mechanical strength of continuous fibers

Показник	Базальтне волокно	Волокно Е-скла	Вуглецеве волокно
Міцність на розтяг, МПа	3000-4840	3100-3800	3500-6000

## ВИСНОВКИ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ

Згідно аналізу результатів досліджень можна зробити висновок, що хімічний склад і концентрація елементів в корозійному середовищі після витримування базальтового волокна є функціями багатьох чинників і цей процес може бути використаний для отримання нових наперед заданих властивостей структури базальтового волокна.

Тому, в залежності від співвідношення параметрів технологічного процесу, мінерального і хімічного складу базальтової шихти, процесу створення структури базальтового волокна можливо надати певну спрямованість, що дає можливість отримання базальтового волокна з наперед заданими властивостями.

Перспективами подальших досліджень є визначення режимів технологічного процесу (охолодження і процеси стабілізації базальтового волокна).

## ЛІТЕРАТУРА

1. **Zhang F.H.** Interfacial shearing strength and reinforcing mechanisms of an epoxy composite reinforced using a carbon nanotube. *J. Mater. Sci.* 2009. Vol. 44. № 13. P. 3574–3577.
2. **Deák T.** Manufacturing and testing of long basalt fiber reinforced thermoplastic matrix composites. *Polym. Eng. Sci.* 2010. Vol. 50. № 12. P. 2448–2456.
3. **Mészáros L.** Preparation and mechanical properties of injection moulded polyamide 6 matrix hybrid nanocomposite. *Compos. Sci. Technol.* 2013. Vol. 75. P. 22–27.
4. **Hoto R.** Optimization of mechanical properties of basalt woven. APA-6 composite parts by means of velocity control. *Proceedings of the 18ICCM, Korea.* 2011.
5. **Song J.** Basalt fibre-reinforced PA1012 composites: Morphology, mechanical properties, crystallization behaviours, structure and water contact angle. *J. Compos. Mater.* 2014. Vol. 49. № 4. P. 415–424.
6. **Song J.** PVDF/PMMA/Basalt fiber composites: Morphology, melting and crystallization, structure, mechanical properties, and heat resistance. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014. Vol. 131. № 13.
7. **Sabu T., Kuruvilla J., Malhotra S.K., Goda K., Sreekala M.K.** Polymer Composites, Macro-and Microcomposites. *Wiley-VCH.* 2012. 814 p.
8. **De Rosa I.M.** Post-impact mechanical characterisation of glass and basalt woven fabric laminates. *Appl. Compos. Mater.* 2012. Vol. 19. № 3-4. P. 475–490.
9. **Osafune H., Kitamura S., Kawasaki T.** Oxynitride glass, method of preparing the same and glass fiber. US Pat 5576253. 1996.
10. **Jones R.L.** The kinetics of corrosion of E-glass fibres in hydrochloric acid. *Journal of Materials Science.* 2004. 39. № 18. P.5633–5637.
11. **Wallenberger F.T.** Advanced Inorganic Fibers: Processes, Structures, Properties, Springer. 346 p.
12. **Otto W.H.** Compaction effects in glass fibers. 1961. Vol. 44. № 2. P. 68–72.
13. **Shelby J.E.** Characterization of glass microstructure by physical property measurements. *J. Non-Cryst. Solids.* 1982. Vol. 49. № 1–3. P. 287–298.
14. **Griffith A.A.** The phenomena of rupture and flow in solids. *Philosophical transactions of the royal society of London. Series A, containing papers of a mathematical or physical character.* 1921. Vol. 221. P. 163–198.

15. **Tsai J.L.** Investigating mechanical behaviors of silica nanoparticle reinforced composites. *Compos. Mater.* 2010. Vol. 44. № 4. P. 505–524.
16. **Wei B.** Environmental resistance and mechanical performance of basalt and glass fibers. *Materials Science and Engineering: A.* 2010. Vol. 527. № 18-19. P. 4708–4715.
17. **Ezz-Eldin F.M.** Effect of dilute HF solutions on chemical, optical, and mechanical properties of soda–lime–silica glass. *Journal of Materials Science.* 2010. Vol. 45. № 21. P. 5937–5949.
18. **Tanoglu M.** Investigation of properties of fiber/matrix interphase formed due to the glass fiber sizings. *Journal of Materials Science.* 2001. Vol. 36. № 12. P. 3041–3053.
19. **Bartenev G.M.** High-temperature relaxation mechanisms in inorganic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids.* 1980. Vol. 37. № 2. P. 285–298.
20. **Deubener J.** Decoupling between birefringence decay, enthalpy relaxation and viscous flow in calcium boroalumosilicate glasses. *Chemical Geology.* 2008. Vol. 256. № 3–4. P. 299–305.

## REFERENCES

1. **Zhang F.H. (2009).** Interfacial shearing strength and reinforcing mechanisms of an epoxy composite reinforced using a carbon nanotube. *J. Mater. Sci.*, 44(13), 3574–3577.
2. **Deák T. (2010).** Manufacturing and testing of long basalt fiber reinforced thermoplastic matrix composites. *Polym. Eng. Sci.*, 50(12), 2448–2456.
3. **Mészáros L. (2013).** Preparation and mechanical properties of injection moulded polyamide 6 matrix hybrid nanocomposite. *Compos. Sci. Technol.*, 75, 22–27.
4. **Hoto R. (2011).** Optimization of mechanical properties of basalt woven APA-6 composite parts by means of velocity control. *Proceedings of the 18ICCM*, Korea.
5. **Song J. (2014).** Basalt fibre-reinforced PA1012 composites: Morphology, mechanical properties, crystallization behaviours, structure and water contact angle. *J. Compos. Mater.*, 49(4), 415–424.
6. **Song J. (2014).** PVDF/PMMA/Basalt fiber composites: Morphology, melting and crystallization, structure, mechanical properties, and heat resistance. *J. Appl. Polym. Sci.* 131(13).
7. **Sabu T., Kuruvilla J., Malhotra S.K., Goda K., Sreekala M.K. (2012).** Polymer Composites, Macro-and Microcomposites. *Wiley-VCH*, 814.
8. **De Rosa I.M. (2012).** Post-impact mechanical characterisation of glass and basalt woven fabric laminates. *Appl. Compos. Mater.*, 19(3-4), 475–490.
9. **Osafune H., Kitamura S., Kawasaki, T. (1996).** Oxynitride glass, method of preparing the same and glass fiber. *US Pat.* 5576253.
10. **Jones R.L. (2004).** The kinetics of corrosion of E-glass fibres in hydrochloric acid. *Journal of Materials Science*, 39(18), 5633–5637.
11. **Wallenberger F.T. (2000).** Advanced Inorganic Fibers: Processes, Structures, Properties. Springer, 346.
12. **Otto W.H. (1961).** Compaction effects in glass fibers. *44(2)*, 68–72.
13. **Shelby J.E. (1982).** Characterization of glass microstructure by physical property measurements. *J. Non-Cryst. Solids.*, 49(1-3), 287–298.
14. **Griffith A.A. (1921).** The phenomena of rupture and flow in solids. *Philosophical transactions of the royal society of London. Series A, containing papers of a mathematical or physical character*, 221, 163–198.
15. **Tsai J.L. (2010).** Investigating mechanical behaviors of silica nanoparticle reinforced composites. *Compos. Mater.*, 44(4), 505–524.
16. **Wei B. (2010).** Environmental resistance and mechanical performance of basalt and glass fibers. *Mater. Sci. Eng., A.*, 527(18-19), 4708–4715.
17. **Ezz-Eldin F.M. (2010).** Effect of dilute HF solutions on chemical, optical, and mechanical properties of soda–lime–silica glass. *Journal of Materials Science*, 45(21), 5937–5949.
18. **Tanoglu M. (2001).** Investigation of properties of fiber/matrix interphase formed due to the glass fiber sizings. *J. Mater. Sci.*, 36(12), 3041–3053.
19. **Bartenev G.M. (1980).** High-temperature relaxation mechanisms in inorganic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids.* 37(2), 285–298.
20. **Deubener J. (2008).** Decoupling between birefringence decay, enthalpy relaxation and viscous flow in calcium boroalumosilicate glasses. *Chem. Geol.* 256(3–4), 299–305.

**Effect of acid solutions on the formation of the structure of basalt fiber**

*Volodymyr Gots, Petro Palchik,  
Oksana Berdnyk*

**Summary.** Perspective directions of research and development of industrial production has determined the constant tendency of research development and creation of new high-performance heat-insulating products with increased operational characteristics. Basalt fiber is environmentally friendly raw material for the production of heat-and-sound insulation products, which has high temperature resistance, acid resistance, which is one of the most important indicators.

Basalt fibers are a vitreous or submicrocrystalline substance, whose behavior in solutions of different chemical nature is determined by certain laws. The stability of basalt fibers to the action of inorganic acids depends on their chemical composition and processing conditions. The increase in the temperature of the acid solution accelerates the leaching process, which is accompanied by hydrothermal aging of the skeleton of the fiber, by analogy with the hydrothermal aging of silica gel. Increasing the stability of mineral fibers to the action of inorganic acids under the influence of heat treatment is due to the corresponding structural changes in the material of basalt fiber. The dependence of the chemical composition of the basalt fiber, various deposits, temperature processing of the solution and acids, the rate of extraction, cooling plays a decisive role in the formation of the structure.

The aim of the research is to obtain flexible heat and sound insulation products based on modified basalt fiber, the interaction of basalt fiber with acid solutions. The methods of experimental research used modern methods, such as: chemical element analysis, optical and electronic microscopy, gravimetric analysis, and others. The study of physical and mechanical properties and thermomechanical characteristics is carried out according to traditional methods according to normative documents.

The factors that determine the structural, physical, mechanical and chemical properties of the basalt fiber are the thermal prehistory of the basalt rock / melt / fiber.

Thermal prehistory of basalt rock:

- Conditions for cooling the magma lava (cooling rate, maximum lava temperature);
- Mineral composition; degree of equilibrium of the breed

Depending on the ratio of the parameters of the technological process, the mineral and chemical composition of the basaltic charge, the process of creating the structure of the basalt fiber may give a certain orientation, which makes it possible to obtain basalt fiber with predetermined properties.

The prospects of further researches are determinations of the modes of technological process (cooling of basaltic fibre and process stabilizing).

**Key words.** Temperature prehistory, acid-resistance of basaltic fibre, temperature of розплаву, basaltic fibres, zone of crystals.