

连续玄武岩纤维生产与制品开发现状分析

王子焱¹, 钟昊天², 贾钰¹, 司集文¹, 朱富杰¹, 苗世顶¹

1. 吉林大学 材料科学与工程学院, 吉林 长春 130022;
2. 波士顿大学 工程学院, 马萨诸塞 波士顿 02215

中图分类号: TQ343⁺.9 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)03-0161-18
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.03.025

摘要 连续玄武岩纤维(Continuous Basalt Fiber,简称CBF)是由天然的玄武岩矿石在高温下拉制而成。相对于石棉、岩棉等短纤维,CBF具有较高的长径比,不易被肺部吸入,同时在生产过程中耗能低、制备过程无污染,因而被称为绿色材料。相对于玻璃纤维,CBF具有优良的耐碱性,同时具有宽范围耐温性(-196℃~700℃),高强、绝热及高介电性能等。但现阶段CBF产量并不高,原因是多方面的,包括原料成分、设备和工艺等多诸多问题。本综述论文给出了CBF原料中SiO₂、Al₂O₃、FeO+Fe₂O₃等主成分影响拉丝工艺的经验规律,分析了漏板、窑炉均化、浸润剂、及熔制技术等影响因素。同时,本文就玄武岩资源与CBF产业现状、CBF复合材料研发及CBF应用领域给出了介绍,该内容不仅包括建筑、防火隔热等传统领域,还包括汽车轻量化、过滤环保及电子技术等高新技术领域。最后简述了我国开发CBF所存在问题,并给出展望。

关键词 连续玄武岩纤维;开发;应用;市场;现状分析

引言

玄武岩(basalt)是地球洋壳和陆壳的最主要组成物质,属基性火山岩。1546年G. Agricola首次在地质文献中用basalt这个词描述德国萨克森的黑色岩石。汉语玄武岩引自日文,即兵库县玄武洞发现黑色橄榄玄武岩,故得名。

连续玄武岩纤维(Continuous Basalt Fiber,简称CBF)是利用玄武岩矿石生产的一种无机非金属纤维,是继碳纤维、芳纶和超高相对分子质量聚乙烯纤维之后的又一种高技术纤维。除有较高的力学性能外,CBF还拥有一系列特殊的性能,如绝缘性能好、耐温性及热稳定性优异、抗辐射强、化学稳定性好、使用温度范围广等,在吸湿性、耐碱性等方面也明显优于玻璃纤维^[1]。此外,玄武岩纤维还有纤维表面光滑、高温过滤性佳等优点。作为一种新型无机环保绿色高性能纤维材料,CBF因为纤维长度较大,不容易被吸入肺部,造成诸如“尘肺”等疾病,同时在生产过程中与其他高性能纤维相比耗能较低、制备过程中无污染,因而被称作绿色材料。它不仅具有多种优异性能,而且资源丰富、

价格便宜、工艺简单、用途广泛,因此大力开发玄武岩纤维及其制品具有很好的经济效益和社会效益,而CBF的生产工艺产生的废弃物少,对环境污染小;产品废弃后可直接转入路基或防护性工程,无任何危害,是一种名副其实的环保材料。虽然玄武岩纤维生产成本相对较低且价格低廉^[2-5],但目前其产量少,使得玄武岩纤维的市场发展和使用范围受到了限制^[6]。

基于此,笔者对其进行了大量的调研,综述了国内外的研究现状,包括玄武岩资源、产业分布与市场潜力等,对CBF的生产方法、技术瓶颈和改性方法给出详细分析,对其未来的广泛应用进行了展望。

1 玄武岩资源与CBF产业分布

玄武岩作为一种重要的资源,在世界各地都有广泛的分布,在我国的储量也是极大的。我国目前的CBF产量在世界上遥遥领先,同时俄罗斯、乌克兰、德国等国家也紧随其后对CBF及其复合材料产业进行开发。玄武岩纤维在无机纤维材料领域的地位越来越重要。

收稿日期:2020-01-27
基金项目:吉林省-吉林大学“省校”共建新材料专项基金(SXGJSF2017-3);国家自然科学基金(51874145,U1607122);矿物加工科学与技术国家重点实验室开放基金(BGRIMM-KJSKL-2019-07);及中国大洋协会“十三五”计划专项基金(DY135-46,DY135-R2-1-01)
作者简介:王子焱(1997-),女,吉林松原人,硕士研究生,主要从事矿物功能材料研究,E-mail:2573005029@qq.com。
共同第一作者:钟昊天(1996-),男,湖北武汉人,硕士研究生,E-mail:296982209@qq.com。
通信作者:苗世顶(1979-),男(汉),安徽阜阳人,教授,博导。主要从事无机非金属矿产资源及绿色溶剂相关的应用基础研究,E-mail:miaosd@iccas.ac.cn。

1.1 玄武岩资源

玄武岩在俄罗斯、美国西部、印度尼西亚、菲律宾、印度、越南等地都有广泛分布。俄罗斯玄武岩主要分布在乌拉尔山脉附近,美国蛇河平原和哥伦比亚河平原有大规模的玄武岩矿山分布,怀俄明州东北部、加利福尼亚州也有较大的玄武岩储量。我国玄武岩主要分布于吉林东部、福建福鼎白琳大嶂山、黑龙江牡丹江、山东沂水、安徽明光、四川宜宾、山西大同等地^[7]。福建白琳大嶂山的玄武岩储量 $5 \times 10^8 \text{ m}^3$, 约 $15 \times 10^8 \text{ t}$, 是全国罕见的高级建筑板材, 属全国建筑石材基地之一, 被国务院建材总局命名“福鼎黑”。山东沂水圈里玄武岩呈波浪状分布于全乡 35 km^2 , 玄武岩储量 $350 \times 10^8 \text{ t}$ 左右。安徽明光市玄武岩矿产资源丰富, 现已探明的远景储量 $1.68 \times 10^8 \text{ t}$, 探明可开采储量 $3400 \times 10^4 \text{ t}$ 。资料表明, 四川省宜宾市筠连县玄武岩储量达 $150 \times 10^8 \text{ t}$ 。山西大同玄武岩探明储量为 $17424.35 \times 10^4 \text{ m}^3$, 约 $5 \times 10^8 \text{ t}^{[8,9]}$ 。因此, 玄武岩在我国分布广泛且储量极大, 具有很大的发展空间。

1.2 CBF 产业分布

随着国内外工艺技术的不断改进以及新市场的不断开拓, CBF 有望成为第四大高强纤维(前三类为碳纤维、芳纶和超高相对分子质量聚乙烯纤维)^[10]。据测算, 1 t 玄武岩矿石可生产 0.9 t CBF。经过调研, CBF 生产成本不足 1 万元/t, 目前市场销售价约为 3~8 万

元/t(2007 年)。全球 CBF 年需求量在 $(3 \sim 5) \times 10^5 \text{ t}$, 中国需求占 60%, 而 2015 年全球产量只有约 $2 \times 10^4 \text{ t}$, 国内产量不足 $1 \times 10^4 \text{ t}^{[11]}$, 即 CBF 的生产能力不足需求量的 10%。国外玄武岩生产主要集中于俄罗斯和乌克兰。在 2002 年以前, 俄罗斯的年需求量约 600 t。2008 年美国的年需求量约 700 t, 但主要从俄罗斯、乌克兰进口。目前, 全世界只有俄罗斯、乌克兰、美国、中国等几家企业拥有制造 CBF 的工业专利技术。玄武岩纤维产品的未来增长趋势估计会按每年 25%~30% 的速率递增^[12]。

2002 年以前, CBF 用于军工行业, 年均需求量 500 t。目前, 具有年产能 500 t 的生产线在俄罗斯、格鲁吉亚、乌克兰、白俄罗斯、哈萨克斯坦共有 11 条^[13]。2005 年以前, 全球规模较大的 CBF 生产线在乌克兰有 4 家企业, 俄罗斯 4 家、美国 2 家、格鲁吉亚、加拿大及德国各 1 家。其中在乌克兰基辅的乌日(TOYOTA) 合资企业一直着手规划扩建年产 5 000 t CBF 的新工厂, 还打算在乌克兰基辅外筹建万吨级 CBF 新工厂。俄罗斯也在美国俄亥俄州建立了 SUDAGLASS 玄武岩纤维工厂, 已于 2006 年正式投产。截止到 2015 年, 据不完全统计, 全世界 CBF 的实际生产总量不超过 $3 \times 10^3 \text{ t}$, 其中乌克兰 $1 \times 10^3 \text{ t}$, 俄罗斯 $0.9 \times 10^3 \text{ t}$, 两国之和约占世界产量的 2/3^[14]。全球有生产 CBF 的基地 10 多家, 其中俄罗斯和乌克兰两国(即前苏联)在 CBF 生产方面发展较快。2017 年国内外玄武岩纤维总产量约为 6 550 t, 各国生产规模及世界占比见表 1^[10]。

表 1 2017 年各国生产规模及世界占比
Table 1 Production scale and proportion of the world in 2017

国家	生产规模/t	世界占比/%	CBF 主要生产企业名称
乌克兰	900	14	乌克兰的基辅乌日(TOYOTA) 合资企业、乌克兰别列切绝缘材料生产联合体、Technobasalt 公司、俄罗斯 SUDAGLASS 和乌克兰 Khmel'nitsky reg 的合资企业
俄罗斯	1 600	24	俄罗斯 SUDAGLASS、Kamenny Vek、IVOTGLASS 股份有限公司与另一国家级研究院内部设立的工厂
德国	200	3	德国 DBW 公司(直接生产短切玄武岩纤维)
美国	/	/	新泽西州的玄武岩纤维公司(产品几乎 100% 供军方, 后被美国军方最大的一家用户收购)、玄武岩纤维工业联盟 BAF 已在美国德州 Woodlands 成立, 将全力推广玄武岩纤维材料的应用
比利时	300	5	比利时 Masureel 控股公司的 Basaltex 试验室、Isomatex S. A.
韩国	200	3	韩国三界建设
奥地利	300	5	Asamer Basaltic Fibers GmbH
加拿大	200	/	加拿大 Albarrie 公司
中国	3 050	47	见表 2

我国于 2005 年自主研发了全电熔的 CBF 的生产技术, 比俄罗斯、乌克兰的生产技术更具池窑技术的扩展性。目前我国 CBF 的总量已经超过了国外产量的总和, 图 1 为我国近年来玄武岩产量趋势。基础研究方面, 自 2001 年起我国相继建立了相关 CBF 研究机构, 包括营口建科玄武岩纤维研究所、北京航空航天大学、东北大学、黑龙江大学、北京建筑工程学院、西南科技大学等。另外, 我国一些生产玻璃纤维的企业也在进行 CBF 的工艺研究。如四川省玻纤集团有限公司

在 2019 年 3 月 29 日正式宣布我国具有完全自主知识产权的第一条年产 8 000 t 连续玄武岩纤维池窑拉丝中试项目顺利投产并成为全球首家成功采用池窑方式生产连续玄武岩纤维的企业, 标志着我国连续玄武岩纤维池窑化发展之路实现重大突破^[16,17]。南京玻璃纤维研究设计院也对于玄武岩的成分、性能、应用以及与玻璃纤维的对比方面进行了大量的研究^[18-21]。产量方面, 2014 年我国销售玄武岩纤维纱约 4 500 t, 玄武岩纤维及制品出口额约 270 万美元, 2015 年销售量

6 000 t^[22,23],2017 年全世界玄武岩纤维生产厂家共有 35 家左右,其中我国独占 25 家,且预计我国在 2019 年产量有较大幅度的增长^[24]。近年来我国的 CBF 产量以及进出口量对比分析结果如图 1。由该图可以看出,近年来玄武岩纤维的年产量一直在稳步上升中,在 2018 年达到了 12 852 t。我国目前已经成为玄武岩纤维生产大国,年出口量远远大于进口量,做到了真正意义上的“自给自足”。

表 2 2010 年中国国内主要厂家产能/t^[15]
Table 2 Capacity of major Chinese manufacturers of 2010

企业名称	工艺路线	年产量/t	进入行业时间
浙江石金玄武岩纤维	全电熔炉	600	2013. 12
四川航天拓鑫玄武岩实业	气电结合炉	550	2003. 7
辽宁金石科技集团	全电熔炉、气电结合	500	2009. 1
牡丹江金石玄武岩纤维	全电熔炉	200	2007. 4
山西巴塞奥特科技	气电结合炉	100	2008. 8
营口市洪源玻纤科技	全电熔炉	50	2008. 3
江苏天龙玄武岩连续纤维	全电熔炉	50	2009. 11
河北通辉科技	气电结合炉	50	2010. 8

因此,根据以上分析,CBF 的发展是时代的大势所趋,对 CBF 进行开发有利于促进我国矿产资源的合理开发和综合利用,对建设环境友好的社会有极其重要的意义。

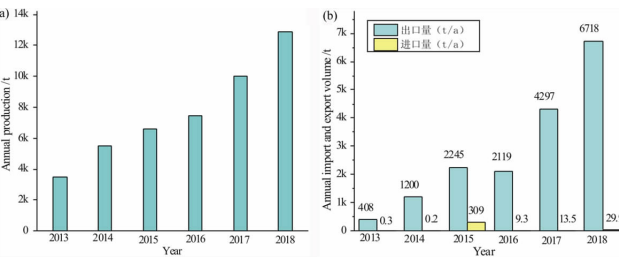


图 1 中国 CBF 产量(a)及进出口量(b)分析
(据中国产业信息网智研咨询发布《2020—2026 年中国玄武岩纤维行业市场竞争态势及投资战略咨询研究报告》,http://www. chyxx. com/industry/201910/799537. html00a5)
Fig. 1 Analysis of Chinese CBF production (a) and import and export volume (b)

2 CBF 研究现状

CBF 是以单一的天然玄武岩矿石为原料,在1 450 ~ 1 500 ℃的高温熔融后,通过 Pt - Rh 合金拉丝漏板,快速拉制而形成的连续纤维。依据有关的基础研究,国内外关于 CBF 的研究现状介绍如下。

2.1 国外 CBF 研究现状

CBF 的制备技术要从生产玄武岩岩棉说起。1840 年,英国的威尔斯首先成功制取出以玄武岩为原材料的岩棉^[25,26]。1923 年,法国人 Paul Dhé 根据玄武岩能拉制成丝的技术第一个申请了发明专利^[27]。随后,美国人研究出一种可以从玄武岩熔体中抽出细丝的方

法,然而大范围开发研究、生产 CBF 却始于苏联。苏联莫斯科玻璃和塑料研究院于 1953—1954 年研究出 CBF 的生产技术^[28,29]。20 世纪 60 年代,苏联国家建委建筑研究所和乌克兰科学院材料研究所研发出一种新的纤维混凝土,这就是玄武岩纤维混凝土^[30]。研究表明,玄武岩纤维混凝土与普通纤维混凝土相比,其受拉强度高 0.5 ~ 1 倍,延伸率高 3 ~ 5 倍,其破坏形态及特征、承载力都有所改善^[31]。莫斯科玻璃复合材料及玻璃纤维研究院也进行了大量的研究工作,发现 CBF 的一些特性超过了当时的玻璃纤维,其强度比钢材还高,而且在 700 ℃条件下强度仍不改变,这一特性的发现引起了苏联军方的注意^[32]。但实际上,由于当时科研手段与条件不足,此数据并不准确,经过高温处理后强度会发生一定程度的下降^[33,34]。随后苏联国防部门下达项目给乌克兰基辅材料研究院,进行产业化中试,并在该院建成专门的第三十七所用于该技术的开发。经过了近 20 年不断的实践,花费了上亿美元,苏联科学家才最终成功开发出 CBF 的生产工艺和技术。1975 年 7 月 17 日,CBF 首先被应用于国防军工,苏联“联盟 - 19”号宇宙飞船所使用的材料就是该 CBF^[35]。

1985 年,乌克兰纤维试验室建成了世界第一台工业化生产炉^[36,37]。该炉采用 200 孔漏板和组合炉拉丝工艺,并于 1991 年注册了专利^[14]。工艺拉丝技术分别经过了三个历程:全铂坩埚,多块漏板及池窑拉丝工艺。20 世纪 90 年代,俄罗斯、乌克兰的军品项目已经启用了玄武岩纤维。随着 1991 年前苏联的解体,CBF 的生产技术被解密,并大量应用于民用项目。90 年代后期,俄罗斯又成功开发出新的工艺和新的 CBF 生产设备^[38],不仅促进了 CBF 生产,也大大拓展了其市场应用。由于 CBF 具有不同于碳纤维、芳纶、超高相对分子质量聚乙烯纤维的一系列优异性能,性价比高,引起了美国、欧盟等军工领域的高度重视。1972—1975 年,美国的 Owens Corning 公司对 CBF 也进行了研究。在 1980 年代初期,德国 DBW 公司也进行了该项研究,但由于原料原因,都未进入工业生产。欧盟对玄武岩纤维的发展也有一个专门的计划^[4]。首台具有 200 孔漏板的组合炉拉丝工艺的工业化生产炉于 1985 年在乌克兰纤维试验室完成。近些年,一些科技发达的国家例如美国、日本、德国等都加强了对玄武岩纤维的研究开发,同时,加拿大、英国、韩国等国也相继加开展了玄武岩纤维在国防军事领域的应用研究,并取得了显著研究成果^[39,40]。到 2018 年,乌克兰 Mineral 7 公司已测试了一条新的生产线,技术链进行了重大改变,可以显著减少能量损失,将每件产品所需的能量减少到普通技术的 15%,可以降低 50% 的单位生产能耗^[41]。虽然我国在 CBF 产量上领先,但从整体实力和产品质量上来看,俄罗斯与乌克兰在玄武岩纤维的研究、生产及制品开发上代表了世界的最高水平,俄罗斯的 CBF 生

产技术及市场竞争力比较强。俄罗斯采用了中心取液法,同时利用新的分流器和冷却器等,配合特别的漏板和漏嘴等一系列专有技术,使 CBF 产品性能更强,且已开发了上百种玄武岩纤维制品。美国虽然对其研究相对较晚,但相关技术开发较快,其产品基本用于军工方面,民用方面鲜有报道。

2.2 国内 CBF 研究现状

近年来,我国在发展 CBF 方面异军突起,已经成为世界上拥有最领先的 CBF 生产技术的少数国家之一。从 20 世纪 70 年代开始,国家建筑材料科学研究院和南京玻璃纤维研究设计院就进行了 CBF 的研究开发,但是没有获得成功。2001 年创建了专业化生产玄武岩纤维及其制品的企业——营口建材研究所,逐渐具有了专业研发和生产 CBF 的能力。玄武岩纤维项目于 2001 年 6 月首次被列为中俄两国政府间科技合作项目;2002 年 8 月 CBF/CM 被列入国家 863 计划(2002AA334110);2004 年 5 月列为国家级火炬计划;同年 11 月被列入国家科技型中小企业创新基金^[10]。2004 年后,CBF 在上海、四川等地实现产业化,部分技术达到国际先进水平和领先水平。CBF 在我国实现的产业化生产,为 CBF 在国内混凝土工程中的使用提供了可能,也为国内学者研究 CBF 混凝土性能提供了便利。值得一提的是,2005 年底 CBF 又被列为“十一五”国家级基础科研项目,在国内外首先开展了 CBF/CM 在船艇中的应用技术研究,改项目研究中科研人员采用了“一步法”工艺,取得了以纯天然玄武岩为原料生产连续纤维的研发成果,并成功地实现了工业化。

2004 年胡显奇等人^[42]对玄武岩纤维增强混凝土的性能进行了研究,试验表明,掺玄武岩纤维的混凝土的抗压强度、抗拉强度、抗冲磨强度和冲击韧性均比不掺纤维的混凝土有所提高,且提高程度高于掺聚丙烯纤维。其提高程度与短切纤维的掺量,长径比的范围有很大关系,其中以纤维的掺量影响最为显著。2006 年,林智荣等人^[43]对玄武岩纤维混凝土的动力性能进行了研究,发现加入 CBF 后,混凝土的动态性能有了明显改善,具体表现为响应频率降低、阻尼比增大。2007 年,廉杰等人^[44]在混凝土中掺加乱向短切玄武岩纤维后,结果显示:试件的破坏形态明显由脆性向延性转变,掺入玄武岩纤维确实能有效提高混凝土的强度及抗裂性能,短切纤维体积率对混凝土强度的影响要较较长径比变化的影响显著。2008 年,王兴舟等人^[45]对玄武岩纤维对混凝土的阻裂和增强作用性能进行研究,玄武岩纤维能够明显减少混凝土的早期收缩,对提高混凝土的早期抗裂极为有利,掺入一定量 CBF 后,混凝土裂缝降低百分率可达 98%。研究人员还对纤维体积含量进行了细致研究,探究不同掺入量的玄武岩纤维对混凝土抗压强度、劈裂抗拉强度的影响。试

验表明混凝土材料具有应变速率敏感性,随着应变速率的增加,混凝土的峰值应力增加,且玄武岩纤维的体积率为 0.1% 时,具有最好的力学性能^[46]。同年,李光伟^[47]在对 CBF 混凝土的抗冲磨特性研究表明,在水电实际工程中配制高性能的水工混凝土抗冲耐磨材料时,在硅粉混凝土中掺部分 CBF 不失为一种较佳选择。

对于 CBF 耐腐蚀性的研究,成果较多。曹海琳^[48]对一种国产玄武岩纤维的耐化学腐蚀性能进行了测试分析,发现玄武岩纤维具有优异的耐酸碱腐蚀性能,尤其是耐酸性突出。冯建民^[49]对玄武岩纤维复合针刺过滤材料做了耐酸碱碱性试验,发现玄武岩复合针刺过滤材料耐酸性明显优于耐碱性,适合于高温酸性条件下的使用。袁忠月^[50]对玄武岩纤维和玻璃纤维的耐酸碱性能做了对比试验,发现玄武岩纤维的耐酸碱性能优于玻璃纤维。姚勇等^[51]对国内外玄武岩纤维的耐腐蚀性能进行了研究,并发现酸对玄武岩纤维的腐蚀由外而内逐步进行,碱对玄武岩纤维的腐蚀几乎内外同步进行。王明超等^[52]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,对一种国产连续玄武岩纤维的耐化学介质腐蚀性能进行了试验研究,结果表明,该玄武岩纤维具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。王宁等^[53]发现随着酸处理时间的延长,纤维的断裂强度保留率和模量保留率均呈下降的趋势,且下降的趋势减缓并趋于稳定值。顾期斌^[54]对热处理连续玄武岩纤维进行了电镜扫描及化学稳定性的测试,发现在一定范围内随着热处理温度的升高,晶体结构发展趋于完善,化学稳定性提高。当温度继续提高时纤维发生了晶体结构的改变。魏斌^[55]对玄武岩纤维的酸碱腐蚀机理进行了分析,发现在不同的介质中其腐蚀机理是不同的:在酸环境条件下,发生的化学反应主要是玄武岩纤维中网络改变体元素的渗出,随着反应的进一步发生,纤维表面发生纵向裂纹并最终表面发生了部分修复;在强碱性环境条件下,发生的化学反应主要是玄武岩纤维中网络形成体元素的渗出,并且是按逐层腐蚀的方式进行的。在不同碱环境条件下其腐蚀机理也有所差别。

我国在 CBF 生产工艺研究方面进展较为迅速。2013 年,余鹏程^[56]测试分析了玄武岩/PPS 针刺热轧复合滤料的过滤性能,发现随着 PPS 纤维混合比的增加,该滤料对多种粒径的过滤效率均得到有效提高,其中对粒径 $> 10.0 \mu\text{m}$ 颗粒的过滤效率可达 93.47%。樊霆等人也对玄武岩的矿物组成形态、熔融析晶性能等做了大量的理论研究和试验^[57]。吴智深等人分别针对玄武岩本身的难熔性、低传热性、易析晶、黏度大等特点,设计了适合大规模生产、效率高的电加热式生产 CBF 的窑炉,改善并提高了生产 CBF 的工艺^[58-60]。

2016年,陈自力等人^[61]针对漏板在1 400℃左右高温易变形、力学性能降低等缺陷,在漏板流液槽内部设置了与外界连通的加强管,不与玄武岩熔液直接接触,保证了其管状处的低温,从而保证其力学性能不发生变化,进而对流液槽进行很好的支撑,避免了漏板的高温形变发生。目前,国内企业已多采用创新型的熔炉、火焰炉、气电结合的生产技术和“一步法”的生产工艺,并以纯自然玄武岩为原料生产纤维,奠定了今后大规模稳定生产CBF的基础。据此,我国对CBF的自行开发以及生产制备能力已完全掌握,在熔炉工艺方面,从火焰熔炉到气电结合炉,再到全电熔炉加热,技术娴熟,整个过程都能很好地实现自动化控制,且无二氧化碳等气体排放,不会污染环境,而且有关企业还改进了拉丝工艺,漏板孔数达到400孔,成功提高生产效率,降低了生产成本^[62]。

CBF的研究在国际上虽已经发展多年,已经取得一系列优异的成绩,但对于我国来说还处于刚刚起步的状态,仍然需要国家和政府的大力支持和科研机构的研发,CBF未来前景极其广阔。

3 CBF及其复合物的制备工艺

目前CBF的生产工艺主要包括原料处理、高温熔融、均化、成丝四个阶段,针对不同的条件和生产要求,具体的工业生产流程和生产设备各异。同时,生产工艺也存在许多问题和瓶颈,导致CBF制备工艺仍有待进一步开发。

3.1 CBF制备工艺

CBF生产方法目前主要是池窑法,又分为两步法和一步法。按能源供给方式,又可分为全电炉法和气电结合法。两步法即首先将一定成分比例的原料高温熔融,制备成球形拉丝原料,在坩埚中将球形料重熔,均匀化后引丝拉制成最终产品。一步法是采用熔融——均化——拉丝工艺,这种纤维的制造工艺与玻璃纤维的制造工艺类似,优势在于能耗更少,不含添加剂,成本比玻璃纤维或碳纤维便宜^[28]。与两步法相比,省去了制球工序,工艺简单,且节能、污染少、占地少、制成率高。但一步法也具有很多方面的缺陷,如均化效果差,漏板更容易发生堵塞等。两步法的缺陷在于步骤繁琐,耗时长,耗能多,生产车间复杂,但是均化效果优于一步法,也不会经常造成漏板堵塞。一步法可以通过调控原料的成分,使均化便于进行完全,适当的原料成分可以减小熔体黏度防止再析晶,避免漏板堵塞的问题^[63]。两步法的改进目前尚在探索之中,通过优化仪器设备来降低能耗、缩短时间不失为一种较好的改进方式。早期CBF生产多采用全电熔坩埚法,目前生产CBF主要是采用一步“池窑”法。此法首先将玄武岩矿石按照一定成分配成粗料,将粗料在池窑

中进行熔融,温度梯度如图2所示。为使得熔体充分熔融,通常加入“横式加热棒”,在熔体流动过程中起到搅拌均化作用。熔体经管道流出均化池,均化池一般由电加热,精确控制温度。最后流体经过“可调节放液阀”进入拉丝作业,进一步精确控制温度,获得一定粘度的流体,通过Pt-Rh漏板引丝拉制。玄武岩熔体在拉丝机的高速牵引下,集束成原丝,经浸润剂,在绕丝筒上形成CBF产品。熔融炉的温度一般高于玄武岩熔化温度100~150℃,即电炉的终温为1 350~1 400℃,在电炉加热过程中,把载有玄武岩的钳锅在电炉冷却状态下放入,电炉通电后,玄武岩和电炉几乎同步升温,当电炉温度达到最终加热温度时,玄武岩也全部熔化。这样玄武岩的熔化质量好,温度分布均匀,利于拉丝作业。Kuzmin等人^[64]发现加入Li₂O或Na₂O会降低成纤温度并扩大成纤温度范围。

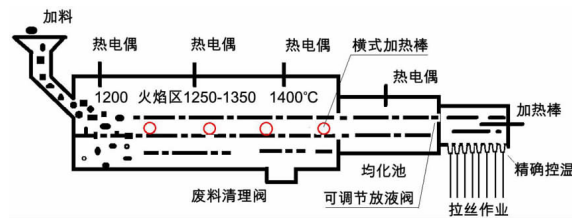


图2 “一步法”生产CBF拉丝炉示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the “one-step” production of CBF drawing furnace

影响拉丝效率的因素很多,包括矿石成分、拉伸速率、炉体温度梯度、漏嘴温度等,其中矿石成分是最为重要的,直接决定其在高温下的黏度与成丝特征。研究发现,SiO₂有利于提高纤维的化学稳定性和熔体黏度,增强纤维弹性;Al₂O₃则有利于提高纤维的使用温度和强度;FeO+Fe₂O₃影响纤维色泽,对于成丝温度、黏度起到重要影响;CaO则对于成丝有重要影响,并影响到CBF的耐久性、化学稳定性及热稳定性;TiO₂有利于提高熔体的表面张力、粘度和化学稳定性,利于形成纤维^[65-68]。但熔融过程不能有还原气氛,如FeO+Fe₂O₃被还原成Fe后,则容易与Pt形成Pt/Fe合金,破坏漏板。其他因素如Shiza^[69]研究发现通过改变纤维的拉伸速度和熔体的温度,可以生产宽尺寸范围的纤维,高温高速将获得较细的产品,低温低速将获得较粗的样品。Kim等人^[70]提出了基于电介质加热的熔纺法,以便在试验室规模上生产纤维。闫全英等^[71]发现玄武岩原料颗粒平均粒径在2.5~3.5 mm是合适的,且玄武岩熔体温度在1 300~1 350℃、黏度在6~3.6 Pa·s时,玄武岩能够形成较长的纤维;低于这个温度,不能成丝,高于这个温度,发生漫流现象。唐明等^[72]提出,将玄武岩矿石送入熔炉内,提升熔炉内的温度至1 450~1 500℃,通过高温使玄武岩矿石熔化,通过Pt-Rh合金漏板高速拉制而成纤维直径为5 μm的

CBF。笔者利用吉林省某玄武岩进行拉丝试验(图3),发现亦能形成超细 CBF 丝。表3 给出典型玄武岩成分拉制 CBF 的矿物组成范围。

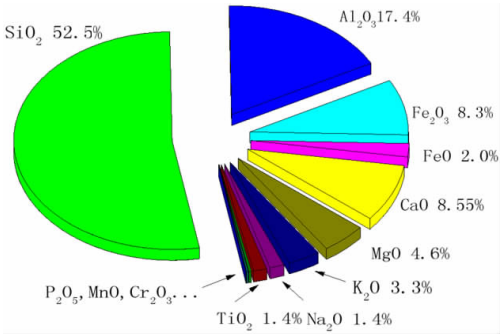


图3 吉林某地玄武岩全岩成分
Fig. 3 The composition of the whole rock of basalt in Jilin

表3 用于生产 CBF 典型玄武岩成分^[73]

Table 3 Typical basalt compositions used to produce CBF /%							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	CaO	MgO	Na ₂ O + K ₂ O	TiO ₂	
45 ~ 69	12 ~ 19	5 ~ 15	6 ~ 12	3 ~ 7	2.5 ~ 6	2 ~ 4	

由于目前具有较高技术含量的矿物纤维的成分范

表4 不同产地和成分的 CBF 及性能

Table 4 Composition and properties of CBF from different origins

样品	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#	11#	12#
SiO ₂ /%	54.50	52.15	54.55	52.00	58.17	53.03	52.80	52.80	49.58	50.61	56.43	51.98
Al ₂ O ₃ /%	18.10	16.89	15.23	17.20	20.41	15.64	17.50	18.14	16.39	16.46	16.89	16.56
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ /%	72.60	69.04	69.78	69.20	78.58	68.67	70.30	70.94	65.97	67.07	73.32	55.78
Fe ₂ O ₃ /%	5.70	6.03	4.19	5.00	3.30	2.15	5.30	5.28	3.15	3.20	3.49	3.27
FeO/%	5.03	5.86	4.05	5.00	2.80	6.90	5.00	5.10	7.30	7.11	6.07	6.87
Fe ₂ O ₃ + FeO/%	10.73	11.89	8.24	10.00	6.10	9.05	10.30	10.38	10.45	10.32	9.56	8.33
CaO/%	8.10	5.02	6.54	8.60	7.11	8.49	8.59	8.44	7.64	7.07	3.81	6.30
MgO/%	2.48	5.47	5.17	5.20	2.69	6.40	4.63	3.72	6.25	5.47	1.06	4.43
CaO + MgO/%	10.58	10.49	11.71	13.80	9.80	14.89	13.22	12.16	13.89	12.54	4.87	8.30
K ₂ O/%	2.11	1.40	2.30	1.00	0.60	0.63	1.46	1.37	1.97	2.51	5.54	3.22
Na ₂ O/%	3.31	4.67	4.04	5.00	2.50	3.42	3.34	2.24	4.22	3.75	1.05	3.11
K ₂ O + Na ₂ O/%	5.42	6.07	6.34	6.00	3.10	4.05	4.80	3.61	6.19	6.25	6.59	5.16
(SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ + FeO + TiO ₂)/ (CaO + MgO + K ₂ O + Na ₂ O)/%	5.28	4.95	4.37	4.05	6.63	4.16	4.55	5.23	3.90	4.25	7.67	4.83
强度/(N/tex)	0.8026	0.6873	0.5174	0.4525	1.0606	0.5963	0.7249	0.7438	0.4710	0.4489	0.9014	0.3569
耐碱性/%	73.7	81.9	80.8	90.2	63.3	76.3	76.1	73.8	90.2	91.3	71.7	72.6
耐温性/%	76.3	96.3	84.6	68.3	63.7	73.7	88.4	78.5	75.6	87.0	91.9	77.9

表5 性能较好的 CBF 成分范围

Table 5 Composition of good properties CBF

SiO ₂ + Al ₂ O ₃ /%	Fe ₂ O ₃ + FeO/%	CaO + MgO/%	K ₂ O + Na ₂ O/%	(SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ + FeO + TiO ₂)/(CaO + MgO + K ₂ O + Na ₂ O)/%
67 ~ 78	10 ~ 12	9 ~ 14	4 ~ 6	4 ~ 7

围(包括原料选择)都被申请专利保护,因此笔者将十二种不同产地及成分的玄武岩制成纤维,并对其按照国标的规定进行强度、耐碱性和耐温性测试。耐碱性主要为样品在 60 ℃ 的 1 mol/L NaOH 溶液中浸泡 120 min 后的强度保留率,耐温性主要为样品在 300 ℃ 保温 120 min 后的强度保留率。最终结果如表 4 所示。对此笔者整理了相关数据得出较为优质的玄武岩成分范围如表 5 所示,此数据作为一种经验数据可为其他学者和研究人员提供参考,在此范围内拉出的 CBF 成丝性能好,原料利用率更高,强度和稳定性更好,并在后续的改性、复合等应用中表现出更好的特性。而有的玄武岩矿石成分偏离正常范围过多,会容易出现断丝、难以拉出甚至堵塞漏板的情况,不利于工业生产,此种不正常成分的玄武岩还有待进一步的研究和开发,这也是造成 CBF 产量少的原因之一。玄武岩纤维生产中经常遇到的主要问题包括其复杂的矿物组分,如斜长石,钛铁矿在熔体内的析晶,导致断丝,这是由于 720 ~ 1 010 ℃ (磁铁矿 $T_c = 720\text{ }^{\circ}\text{C}$, 辉石 $T_c = 830\text{ }^{\circ}\text{C}$, 斜长石 $T_c = 1\text{ }010\text{ }^{\circ}\text{C}$) 不同组分结晶温度不同而导致的^[74]。因此,玄武岩的成分对于 CBF 的生产是至关重要的。

3.2 现阶段 CBF 生产技术瓶颈

CBF 的生产技术发展到现在,尚且存在许多方面的瓶颈。首先,池窑是生产玄武岩纤维的关键设备,瓶颈在于池窑的设计、加热方式和加热过程的热效率等^[75,76]。截至目前,漏板的发展也不够成熟,涉及漏板的专利也较多,主要围绕简化结构和节约成本的考虑。在浸润剂、原料均化以及熔制等方面也存在许多问题。同时,不同的制备方法也存在不同的缺陷。对于离心喷吹法,工艺不利之处在于所采用的 Pt-Rh 漏板质量达 2.5 kg,且漏板稳定性不高,使用 3 个月内就需替换、维修或补充贵重材料消耗。Caretto 等人^[77]研究表明,由 MoSi_2 与 5% 的 Si_3N_4 混合制成的陶瓷套管喷嘴可替代目前使用的 Pt-Rh 套管喷嘴,并获得高质量的 CBF。对于火焰喷吹法,由于玄武岩熔体的导热性比玻璃熔体低,容易结晶,拉丝区域的黏度高,必须建造特殊熔炉和拉丝装置。Popovskij 等人^[78]发明了一种生产玄武岩超细纤维的高效节能设备,即:连续供料系统将玄武岩连续输送至 4 000 °C 等离子火炬区,随后流动的熔岩通过底部水冷装置进入积蓄区,在高速气流的喷嘴系统进行分散并形成纤维,与金属氧化物分离。此系统能有效阻止固体氧化物的产生,所制得的纤维其固体氧化物含量低于 4%。

3.2.1 漏板技术

拉丝漏板是控制纤维直径的关键设备之一。CBF 生产使用的拉丝漏板首先要求具有良好的耐高温性能,即在生产条件下(高温熔融)具有相应的强度,韧性和耐蚀性。其次,漏板和玄武岩纤维熔体的浸润角要小,便于其导出和拉制。拉丝漏板的研发重点在于攻克高温作业下漏板容易变形的问题,并设法使其具有易调温、浸润角小等特点。

20 世纪 60 年代,世界范围内生产 CBF 的技术尚处于初级发展阶段,受纯天然玄武岩矿石熔体易析晶、导热性差、成纤黏度控制范围窄等特殊生产工艺难度的影响,CBF 的稳定生产技术一般均停留在 200 孔拉丝漏板的水平。苏联使用了 400 孔拉丝漏板,美国使用了 800 孔拉丝漏板^[14]。相比之下,我国 CBF 产业用于成熟稳定生产的最大拉丝漏板是由浙江石金玄武岩纤维有限公司研发成功的 800 孔漏板技术。该公司计划于 2013—2014 年完成 1 200 孔和 1 600 孔漏板技术的研发,并将开展直接无捻粗纱的生产^[79]。参考玻璃纤维,目前玻璃纤维生产中使用的漏板普遍在 2 000 ~ 20 000 孔之间^[22],如果 CBF 生产所使用的漏板能够达到这个水平,整个行业将取得巨大的飞跃。一般情况下 Pt-Rh 合金拉丝漏板的使用周期为四个月。贵重材料的消耗和相应的加工手段大大增加了生产成本。有报道称,也可以采用非金属材料漏板生产玄武岩纤

维,从而减少贵金属的使用,生产成本也将大大压缩^[23],但这些技术尚未见工业生产的报道。

3.2.2 均化技术

池窑均化是 CBF 生产过程中极其重要的一步。由于天然的玄武岩矿石成分复杂,各种矿物相互共生,各矿物熔点各不相同,因此可以说均化过程是否完全且均匀是影响成品 CBF 性质和后续应用的决定因素之一。若均化过程完成后仍含有未熔融的晶体或发生重析晶,都会严重破坏 CBF 的性能,造成拉丝困难,甚至无法成丝。如何快速高效节能地使玄武岩均化完全是池窑均化技术永恒的课题。目前 CBF 产业主要有两大类炉型:(1)全电熔炉。中国全电熔炉的 CBF 生产技术和技术标准为世界首创,已处于国际领先地位。2013—2014 年我国完成“1 个熔炉带 4 块和 6 块漏板”的组合炉小池窑技术,相关科研团队在国家 863 计划和国防科工委重大基础科研课题的支持下,3 年内实现了从技术跟踪者到引领者的转变,其中单丝直径 5.7 μm 连续纤维、400 孔玄武岩熔融拉丝技术和全电熔炉生产技术为全世界同行业首创,目前已经具备了 2×10^3 t/a CBF 的生产能力。(2)火焰炉。俄罗斯、乌克兰是以天然气为能源的火焰炉为主,其中俄罗斯的 Kamenny Vek 在火焰炉型上发展最快。据悉,玄武岩熔融的组合式火焰炉已经采用了“1 个熔炉带 10 块漏板”的小池窑技术。乌克兰则采用单模块式的火焰炉(即每一个炉装有一块拉丝漏板)。我国目前采用的是“1 个熔炉带 2 块漏板”的小组合炉技术。

但是 CBF 池窑均化技术仍不够完善。我国 CBF 产业要实现高性能、低成本的发展,就必须根据玄武岩熔体的特点和难点大力开展研发池窑化技术。可以断言,池窑化技术研发成功之日,便是 CBF 产业振兴之时,否则 CBF 产业将难以摆脱“低水平、欠稳定、高成本”的生产窘境。

3.2.3 浸润剂

在 CBF 的实际生产过程中,通常需要对纤维表面进行涂覆一层浸润剂,一方面能够增强表面的润滑性,避免纤维之间的相互磨损,有一定的集束作用,另一方面能够改善纤维的表面性能^[80]。因此浸润剂的开发是体现 CBF 生产企业竞争力的核心技术之一。目前 CBF 产业用于纤维表面处理的浸润剂品种比较单调,仅有十几种,大多还是借鉴了玻璃纤维的浸润剂技术,尚无法满足产业发展的需要。因此,现阶段我国 CBF 产业要重点开展对于新型浸润剂的研发^[81]。

3.2.4 复配技术

玄武岩原料均化技术是 CBF 产业发展过程中的重要课题。在 CBF 产业界内以纯天然玄武岩矿石是

否应该掺杂改性和配料均化为分界线,大致可分为三类:一是“纯天然法”,认为纯天然矿石的使用是 CBF 的本质魅力所在;二是“人工配料法”,认为纯天然玄武岩矿石化学成分波动大,产品性质不够稳定,应按照玻璃纤维人工配料的原理和方法,实施人工配料,将每批生产原料的成分变化精确控制在 3% 以内;三是“掺杂改性法”,认为应以纯天然玄武岩矿石原料为主,基于 CBF 性能的择优掺杂改性。“纯天然法”适于生产短切玄武岩纤维,用纯天然玄武岩矿石的粒料直接熔融拉丝生产。对于“掺杂法”,须要针对纤维性能进行择优取向,譬如耐碱 CBF、耐高温 CBF、高强高模 CBF 等,需选用相应的单组分矿物料或择优取向的玄武岩矿石对纯玄武岩原料进行适量的掺杂改性。采用“掺杂法”时要注意少量掺杂和粉料均化。对于“配料法”,即借鉴玻璃纤维人工配料的原理,将 CBF 的原料成分标准化,按标准调配,可选用多种择优取向的纯天然玄武岩,依照标准值按照“少啥加啥”和“以纯对纯”的方法调制^[82]。

3.2.5 熔制技术

由于玄武岩熔体的导热性差,为了提高玄武岩原料的熔化效率,一般采用电熔方式对熔体进行整体加热。由于原料中含铁氧化物量较高,一方面对加热电极产生较大的侵蚀,另一方面,电熔加热方式会加快比重较大的铁氧化物向窑底富集,如果不对现有窑炉结构作相应的改变,则铁氧化物更容易富集在 Pt-Rh 合金漏板周围而加速对漏板的侵蚀。

由于玄武岩熔炉的熔制效率低,导致了其生产能力的低下。所以一般采用单通道 200 或 400 孔漏板生产模式,与当前普通玻璃纤维采用的多通道 4 000~8 000 孔漏板的生产模式相比,其生产效率不如玻璃纤维^[24]。

综上所述,目前我国 CBF 的制备和生产技术方面发展极为迅速,进行了多种世界首创的尝试,同时在生产设备和流程优化方面还存在目前无法解决的问题,因此 CBF 产量还迟迟达不到市场的需求,仍然存在很

大的发展空间。

4 CBF 制品与性能

CBF 制品有着优异的性能,包括力学性能、化学性能、热学性能及其他性能(光学、介电性质),在结构材料、隔热、抗腐蚀、抗静电、选择性波段吸收等诸多领域有着广阔的应用前景(如图 4 所示)。

4.1 力学性能

CBF 的密度为 2.63~2.65 g/cm³,硬度很高,莫氏硬度达到 6~9 度,拉伸强度为 3 000~4 800 MPa,弹性模量为 91~110 GPa,断裂伸长为 3.2%。CBF 具有优异的耐磨和抗拉增强性能,是金属的 2~2.5 倍,是 E-玻璃纤维的 1.4~1.5 倍,比大丝束碳纤维、芳纶等都要高^[1]。由于在熔丝过程中浸润剂的加入,织物质地很软,有较强的抗老化性、抗磨损性和良好的可纺性。表 6 给出了 CBF 与其他纤维的比较,可见相比其他纤维,CBF 的抗拉强度、弹性模量和断裂伸长率均属于较高水平。

表 6 连续玄武岩纤维力学性能对比^[83-85]
Table 6 Comparison of mechanical properties of CBF

性能	抗拉强度 /MPa	弹性模量 /GPa	断裂伸长 率/%	单丝直径 /μm
连续玄武岩纤维 ^[84]	3 500~3 800	90~110	3.2	6~21
玻璃纤维 ^[83]	1 500~3 500	70~80	2~8	/
E 玻璃纤维 ^[84]	3 100~3 800	73~78	4.7	6~21
S 玻璃纤维 ^[84]	4 500~4 800	88~91	5.6	6~21
Advantex ^[84]	3 100~3 800	80~81	4.6	/
Keylar49 ^[84]	2 700~3 000	120~130	2.3	12
碳纤维 ^[85]	2 500~3 500	230~240	1.6	5~15
芳纶纤维 ^[85]	2 900~3 400	70~140	2.8~3.6	/
钢纤维 ^[83]	380~1 300	200	3~30	/
聚丙烯纤维 ^[83]	270~700	4~9	7~9	/
碳纤维 HS ^[83]	3 500~6 500	230~240	1.2	/

4.2 耐温性和热稳定性

CBF 具有优异的耐高低温性,其使用温度范围为-260~650℃(软化点 960℃)。在 400℃煅烧后,它的强度保持性也比玻璃纤维好^[86]。CBF 在 400℃下工作时,强度能够保持 85%;在 600℃下工作时,其强度仍能够保持原始强度的 80%。CBF 预先在 780~820℃下进行处理后,还能在 860℃下工作且不会出现收缩。相比之下,即使是耐温性优良的矿棉此时也仅能保持 50%~60% 的强度^[35,87]。应用超细玄武岩棉作为结构绝热材料时,将其压实到 150 kg/m³ 能确保超细玄武岩棉用于 700℃,目前超细玄武岩棉材料被认为是在 700℃的空气中,以及不超过 400℃的热处理炉内气体与氮气热力工程中最有效的绝热材料^[88]。在笔者所进行的相关试验中,以吉林省华阳新型复合材料有限公司提供的超细玄武岩纤维为例,在

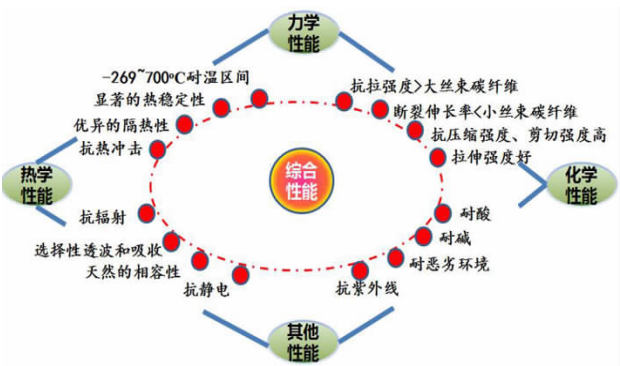


图 4 CBF 性能(力学、热学、化学及其他性能)示意图
Fig. 4 Schematic diagram of CBF performance (mechanics, thermal, chemical, and other properties)

600 ℃ 下岩棉基本不发生任何变化,在 700 ℃ 时会产生焦化、颜色略微变深并伴随少量刺鼻气味,900 ℃ 时颜色加深、气味更浓烈、体积发生收缩,1 000 ℃ 进一步发生体积收缩、焦化等现象,因此得出结论该样品使用温度应在 700 ℃ 以下。此外,CBF 在 500 ℃ 下的抗热振稳定性仍然不变,原始质量分数损失不到 2%,质量保存率达 98% 以上,900 ℃ 时也仅损失 3%^[35]。CBF 在 70 ℃ 热水作用下,在1 200 h后才可能失去部分强

表 7 连续玄武岩纤维热性能对比^[41,91]

Table 7 Comparison of thermal properties of CBF

性能	连续玄武岩纤维	E 玻璃纤维	碳纤维	陶瓷纤维	硅土纤维	岩棉
使用温度/℃ ^[41,91]	-260 ~ 880	-60 ~ 350	最高 2 000	-40 ~ 1 250	最高 1 050	最高 600
热传导系数/(W·m ⁻¹ ·k ⁻¹) ^[91]	0.031 ~ 0.038	0.034 ~ 0.040	5 ~ 185	0.036 ~ 0.046	0.035 ~ 0.040	0.034 ~ 0.048
熔化温度/℃ ^[41]	1 450	1 120	/	/	1 550	/
热膨胀系数/(10 ⁻⁶ ℃ ⁻¹) ^[41]	8.0	5.4	各向异性	/	0.05	/
热损失率/% ^[41]	1.91	0.32	/	/	1.75	/

4.3 介电性能

CBF 还具有良好的电绝缘性能和介电性能,玄武岩中含有质量分数不到 0.2 的导电氧化物^[92]。如表 8 所示,CBF 体积电阻率比 E 玻璃纤维和硅土纤维高出一个数量级。历史上并没有导电氧化物纤维用于制备绝缘材料,但经过专门浸润剂处理的 CBF 介电损失角正切比玻璃纤维低 50%^[35],有望用于电子工业制作印刷电路板和新型耐热介电材料。

表 8 连续玄武岩纤维介电性能对比^[41,91]

Table 8 Comparison of dielectric properties of CBF

性能	连续玄武岩纤维	E 玻璃纤维	硅土纤维
体积比电阻/(Ψ·m) ^[91]	1×10 ¹²	1×10 ¹¹	1×10 ¹¹
损耗角正切频率/MHz ^[41]	0.005 0	0.004 7	0.004 9
相对介电常数/MHz ^[41]	2.2	2.3	2.3

4.4 透波性与吸波性

CBF 具有优异的吸声性能,吸音系数最高达0.99,可制成隔音材料。曾有人用 CBF 增强树脂制成 180 mm×180 mm 标准板,厚度为 4 mm,树脂体系采用 HD03,在 8 ~ 18 GHz 下进行了测试,结果发现该材料未加任何其它吸波隐身材料就具有一定的吸波性能^[79]。据分析,CBF 中具有质量分数 20% 的金属氧化物,可能是氧化铁、氧化钛成分,使其具有了一定的吸波性能。如果进一步调整成分、树脂体系内再加上吸收剂或吸波涂层,可能会有更好的吸波性能。如表 9 可见 CBF 的吸音系数大于 E 玻璃纤维和硅土纤维。

度。碳纤维的抗氧化性较差,在 300 ℃ 有 CO 和 CO₂ 产生,而间位芳纶最高使用温度也只有 250 ℃。基于耐热指标,CBF 优势可见一斑^[89]。并且有学者发现预先在 200 ℃ 温度下处理过的 CBF 的断裂强度,在下次热处理至 100 ℃ 后又再次增加,与未在 200 ℃ 温度下进行预处理的样品相比,其断裂强度提高了 14.63%^[90]。如表 7 所示,CBF 耐高低温性在同类中很优秀,热传导系数较低,热膨胀系数最高,热损失很低。

表 9 连续玄武岩纤维吸音系数对比^[41,91]

Table 9 Comparison of sound absorption coefficient of CBF

性能	连续玄武岩纤维	E 玻璃纤维	硅土纤维
吸音系数/%	0.9 ~ 0.99	0.8 ~ 0.93	0.85 ~ 0.95

4.5 化学稳定性

CBF 含有的 K₂O、MgO、TiO₂ 等成分对提高纤维耐化学腐蚀及防水性能起到重要的作用。CBF 与 E 玻璃纤维在 3 h 沸煮后纤维质量分数损失的对比结果如表 10:在水中 CBF 损失 0.2%,而 E 玻纤则损失为 0.7%,大于 CBF;NaOH 溶液里两者分别为 2.75% 和 6%,玻纤损失依然大于 CBF;在 HCl 中 CBF 仅损失 2.2%,而 E 玻纤则损失 38.9%,远远大于 CBF 的损失。因此,CBF 的化学稳定性明显高于 E 玻璃纤维。沈奇真等^[93]也得出玄武岩纤维的化学稳定性要优于玻璃纤维,尤其是在酸性环境中的结论。

CBF 的耐酸性超过玻璃钢增强材料的 ECR(E-Glass of Chemical Resistance)玻璃纤维,该特性使得 CBF 能够广泛应用在桥梁、道路、堤坝等处于高湿度、酸、碱及盐类的建筑构件中。

表 10 连续玄武岩纤维与玻纤的化学稳定性对比^[84]

Table 10 Comparison of chemical stability between CBF and glass fiber

在下列介质中煮沸 3 h	质量损失/%	
	连续玄武岩纤维	E 玻璃纤维
H ₂ O(水)	0.2	0.7
2 mol/L NaOH(碱)	2.75	6.0
2 mol/L HCl(酸)	2.2	38.9

4.6 天然相容性

CBF 是典型的硅酸盐纤维,用它与水泥混凝土和砂浆混合时很容易分散。新制得的玄武岩纤维混凝土的体积稳定,和易性好,耐久性好,具有优越的耐温性、防渗抗裂性和抗冲击性。利用 CBF 较高的抗拉强度和抗剪切强度这一特性,加上 CBF 与水泥、混凝土的亲力和耐碱性,它在建筑增强领域中已显示出独特的优势^[94]。

4.7 环保性能

由于生产 CBF 的原料,玄武岩矿石取自于天然的火山岩喷出岩,是非人工合成原料,没有对人体健康有害的成分。其次,在熔化过程中不释放有害气体,因此其不会对环境造成污染。废旧的 CBF 可以直接用于路桥或其他建筑材料,故 CBF 是一种新型环保纤维^[14]。

4.8 吸附性

玄武岩纤维形状细长,一般直径为 7 ~ 19 μm,具有较大的比表面积,表面吸附能力较强。在水中易于分散,易将水体中的环境微生物吸附于其表面,在较短时间内形成生物膜,具有水体净化能力的环境微生物聚集于生物膜中,降解水体中污染物^[13]。

4.9 低廉的成本

相比较于其他类型的纤维,CBF 价格低廉。用于水泥混凝土时,是聚丙烯纤维、聚丙烯腈纤维非常有竞争力的替代产品,性价比见表 11。可见其价格类似于玻璃纤维,远低于碳纤维和芳纶纤维。

表 11 玄武岩纤维与其他纤维价格对比^[91]

Table 11 Comparison of basalt fiber and other fiber prices

种类	玄武岩纤维	玻璃纤维	碳纤维	芳纶纤维
价格/(万元·t ⁻¹)	3 ~ 4	0.6 ~ 2	1 ~ 27	1 ~ 400

注:数据来自 2014 年。

因此,与其他高性能纤维相比,CBF 有很多优异的性能,包括力学性能、耐温性能和热稳定性、透波与吸波性能等,甚至有很多性能超出其他纤维,如介电性能、天然相容性、化学稳定性等。

5 CBF 的改性方法

CBF 表面光滑,截面为圆形或椭圆形且呈化学惰性,这是由于纤维在玄武岩矿石熔融拉制冷却形成固态纤维之前,在表面张力的作用下收缩成表面面积最小的圆形所致^[95],使纤维难以与其它材料复合,需要对其进行改性来进一步增加纤维的比表面积和粗糙

度,提高纤维的表面能、引入极性基团等方法来提高其与基体的粘结性,从而增强其使用性能。经过改性后的 CBF 表面易与其他物质复合而产生更优异的性能,如强度提高、耐酸碱性提高、表面活性提高等。目前,针对 CBF 改性方法多源于玻璃纤维,主要有偶联剂处理法、酸碱处理法、表面涂层法和低温等离子处理法等,下文分别给予介绍。

5.1 偶联剂处理法

偶联剂又称表面改性剂,可改善填充剂的分散度以提高加工性能,进而使制品获得良好的表面质量及机械、热和电性能。分子结构的最大特点是分子中含有化学性质不同的两个基团,一个是亲无机物的基团,易与纤维表面起化学反应;另一个是亲有机物的基团,能与合成树脂或其它聚合物发生化学反应或生成氢键溶于其中。因此偶联剂被称作“分子桥”,用以改善无机物与有机物之间的界面作用,从而大大提高复合材料的性能。用偶联剂处理的优点在于不损伤纤维本身的力学性能,同时又有较好的界面改性效果。王广健等^[96]采用硅烷偶联剂 A - 1100 对 CBF 进行改性处理,得到的复合过滤材料具有较高的抗张强度和耐破度,分别提高了 10% 和 12%。杨小兵^[97]分别利用有机硅偶联剂(KH - 550)和有机铬偶联剂(甲基丙烯酸氯化铬盐)对 CBF 进行改性,发现复合材料强度分别提高 35.5% 和 15.9%,弯曲强度提高 16.3% 和 7.2%。宋秋霞等^[98]采用硅烷偶联剂 KH - 550 配成质量分数为 0.75% 的溶液对 CBF 进行处理,可以达到表面处理的目的且不损伤玄武岩单丝的拉伸性能,并且在一定程度上可以弥补生产工艺上的不足。卢国军等人^[99]证明了用 KH - 550 改性的 CBF,其复合材料的抗拉强度和冲击强度优于用 YGO - 1203 改性的纤维。

5.2 酸碱刻蚀法

酸碱刻蚀法是指把纤维浸润在酸碱溶液中对其进行表面刻蚀的一种处理方法。酸碱刻蚀使纤维表面凹凸不平,使纤维的比表面积明显增大,使改性剂更容易渗入,与纤维表面结合时,表面刻蚀出缺陷可以起到锚固作用。此法不但提高了纤维表面活性基团的含量,还增强了纤维与树脂或偶联剂的浸润性,提高纤维与树脂的结合力^[100]。霍文静等^[101]研究表明,经过 80 ℃ 的酸碱溶液处理后的两种国产 BF - CSH - 01 和 BF - CMD - 01 纤维,BF - CSH - 01 纤维的耐酸性强于其耐碱性,而 BF - CMD - 01 的耐碱性优于耐酸性。颜贵龙等^[102]利用不同的酸碱对 CBF 进行处理,最佳的表面改性工艺为浓度为 2.5 mol/L 醋酸,处理时间 1.5 h。该工艺条件下,纤维的耐碱性优于耐酸性能。李伟娜^[103]分别利用 1 mol/L 和 2 mol/L 的 HCL 溶液刻蚀 CBF,经过处理后纤维的单丝拉伸强度保持率分别为 75.14% 和 68.45%,经 XPS 证明,较小浓度盐酸处理

的纤维表面对偶联剂 KH-550 的吸附量比未处理的纤维吸附量更大, Si-O-Si 键面积增大幅度为 24.43%, O-C-O 键面积增大幅度为 36.84%。靳婷婷等^[104]研究证明,在 80℃、2 mol/L 的 HCL 溶液中处理后纤维表面变得凹凸不平甚至出现片状剥落,比表面积增大,便于与其他材料进行复合,单丝拉伸强度损失和质量混失均先增大后趋于稳定,且两种损失都小于玻璃纤维,因此酸刻蚀作为 CBF 表面改性的方法不会对其造成破坏。

5.3 表面涂层法

表面涂层法是指用新的材料将纤维表面包覆,来改变材料的表面特性。这类新材料可以对纤维起到保护作用并在纤维表面引入功能基团,从而改变纤维与基体的界面结构,消除界面应力,提高纤维与基体的粘结性能。涂层改性技术对纤维本体结构无损害,同时涂层形式多种多样,结构性能可设计性强深受重视^[105]。

傅宏俊等^[106]利用硅烷偶联剂 KH-550 结合浆料上浆的方法对纤维表面进行改性,研究表明,乳液型浆料处理后的 CBF 耐磨性提高,且 KH-550 质量分数为 10% 时复合材料的性能最佳,ILSS 提高近 30%,可使复合材料的界面性能和纤维制造性能得到明显提高。Kang 等^[107]通过在 CBF 表面进行化学镀镍来改进 CBF 的电磁性能。魏斌^[55]利用纳米 SiO₂/环氧复合涂层进行表面改性,处理后 CBF 的力学性能、化学稳定性能、纤维表面的粗糙度及与复合材料的界面性能均得到很大的提高。陈国荣等^[108]在浸润剂中加入利用偶联剂 KH-550 改性后的纳米 SiO₂ 粒子,对 CBF 进行表面涂层改性,提高了 CBF 表面的粗糙度和浸润性,改善了界面相容性,使复合材料的层间剪切强度(ILSS)提高 18.67%,断裂强度提高 18.75%。

5.4 低温等离子体处理法

等离子体是继固态、液态、气态之后的物质第四态,当外加电压达到击穿电压时,气体分子被电离,产生包括电子、离子、原子和原子团在内的混合体。等离子体改性 CBF 是一种完全不用水的气固相干式加工方式,具有环保无污染特征,只对纤维表面进行刻蚀、活化或在表面沉积,其作用深度仅为几个到几百纳米,只改变纤维表面的性能,而不破坏纤维主体结构与性能^[99]。毕松梅等^[109]利用等离子体在 N₂ 的条件下对 CBF 进行改性,通过正交试验得出工艺为 20 Pa、100 W 和 5 min 的时候复合材料力学性能最佳,此时拉伸强度 247 MPa,抗弯强度 49.319 MPa,经等离子体改性后,复合材料的界面相容性得到提高,促进了聚丙烯在界面处的异相成核,使结晶度增加。Wang 等^[110]采用 N₂/H₂ 混合气体对 CBF 进行处理,发现纤维表面积增大,并出现多种活性基团,CBF 的表面活性和附着力强

显提高。储长流等^[111]利用等离子体在 N₂ 的条件下对 CBF 进行改性,结果表明在 40 Pa、60 W 和 15 min 的工艺条件下改性效果最好,刻蚀程度最大,接触角差异明显增加,回潮率增加了近 7 倍。朱钦钦^[112]分别利用不同浓度和种类的硅烷偶联剂和等离子体对 CBF 进行改性,研究表明硅烷偶联剂改性后拉伸强度和抗弯强度比未改性时的分别提高了 49.8% 和 10.8%,等离子体改性后拉伸强度和抗弯强度分别提高了 26.9% 和 12.5%,说明两种方法都能对复合材料进行优化,且偶联剂的作用要大于等离子体,但等离子体改性方法更环保,两种改性方法各有优势。

5.5 复合改性处理法

复合改性处理法是通过各种手段将 CBF 与其他物质复合,从而得到性能更强的复合物的处理方法。但 CBF 的表面十分光滑,总体呈化学惰性,不利于与聚合物基体之间的粘合,须同时对纤维进行表面改性,从而提高两者之间的粘合水平。复合材料的性能不仅与纤维和基体本身特性有关,还与两相界面间的粘合状况密切相关。改性后 CBF 表面将变得更为粗糙且便于进行修饰。同时,连续的细玄武岩纤维丝具有很大的表面积,与其他材料进行复合时能够表现出十分良好的复合性质^[113]。具体的改性方法详述如下。

5.5.1 与 TiO₂ 复合

汪靖凯等人^[114]在水热条件下,利用 TiO₂ 纳米粉体制备 CBF/TiO₂ 复合材料,实现了 CBF 的表面改性。测试结果显示,TiO₂ 均匀地覆盖在 CBF 的表面,两者没有发生化学反应产生新的物质。SEM 测试观察到,类球状的 TiO₂ 涂层均匀包覆于玄武岩纤维表面,形成了一种具有核壳结构的 CBF/TiO₂ 复合材料。通过紫外可见漫反射谱表征了复合物样品的光吸收性能,发现该复合物在可见光催化领域具有很大的开发空间和潜力。王军等^[115]采用溶胶-凝胶法制备 Ag⁰-Ce⁴⁺-La³⁺/TiO₂/玄武岩纤维复合光催化剂,经过正交试验得出最佳配比:当 Ag:Ce:La=3:2:3(摩尔百分比)时,催化剂的活性最高。3% Ag⁰-Ce⁴⁺-La³⁺/TiO₂/BF 复合光催化剂在 6 h 的氨氮降解率达到了 95.3%。经过酸腐蚀预处理的玄武岩纤维与 TiO₂ 结合能力更强,随着酸蚀时间的延长,样品的负载量呈增大的趋势。

5.5.2 与氧化铝复合及抗腐蚀性

蒙洁丽等人^[116]采用盐雾试验机、电化学工作站和万能试验机等技术研究了不同粒度的氧化铝-玄武岩复合净水材料在模拟海水环境中的腐蚀性能,电化学性能及拉伸性能变化规律。研究中选用毫米、微米和纳米三种不同粒级的氧化铝颗粒,把三种不同粒径颗粒分别与玄武岩纤维均匀混合,采用粉末冶金法压制

成氧化铝-玄武岩复合材料。通过研究三种粒径的氧化铝-玄武岩复合净水材料在模拟海水腐蚀环境下的性能变化,对其腐蚀速率、腐蚀电流和抗拉强度等性能指标进行对比分析,发现纳米级氧化铝-玄武岩复合净水材料的腐蚀速率和腐蚀电流最小,为 $1.77 \mu\text{A}$,抗拉强度退化缓慢,强度退化率仅为 8.6%,耐海水性能最好,适合海水环境使用。

5.5.3 与聚苯硫醚复合

王瑞华等人^[117]采用熔融共混的方法制备了 CBF 增强聚苯硫醚 (PPS) 复合材料。分析了 BF 用量对 PPS/BF 复合材料力学性能、热性能和结晶性能的影响,以及硅烷偶联剂和填料种类对 PPS/BF 复合材料力学性能的影响,得出如下有效结论:

(1) 随着 BF 用量的增加,PPS/BF 复合材料的力学性能均呈逐渐提高的趋势。当 BF 用量为 40% 时,复合材料的拉伸强度达到 140 MPa,弯曲强度达到 228 MPa,冲击强度达到 27 kJ/m^2 ,缺口冲击强度达到 8.2 kJ/m^2 ,负荷变形温度达到 106°C 。

(2) 差热扫描 (DSC) 测试表明,BF 起到了异相成核作用,促进了 PPS 的结晶,改善了其结晶行为,提高了结晶速率。热重分析 (TGA) 表明,BF 的加入使复合材料的分解温度得到提高,材料的耐热性增强。

(3) 采用硅烷偶联剂 KH560 可以明显提高 PPS/BF 复合材料的力学性能,这是由于环氧基团更容易与基体树脂反应所致。

(4) 在 PPS/BF 体系中添加玻璃纤维可进一步提高材料的力学性能。

5.5.4 与聚丙烯复合

邓鹏飞等人^[118]在玄武岩纤维改性聚丙烯复合材料中,通过对聚丙烯接枝改性引入 PP-g-GMA (聚丙烯接枝甲基丙烯酸环氧丙酯) 材料,改善了复合材料的界面性能,提高了力学性能。随着 CBF 增加,复合材料的整体力学性能逐渐增强,拉伸屈服强度和缺口冲击强度均发生成倍的增加。邱菊生等^[119]采用非织造加工工艺,将玄武岩纤维和聚丙烯纤维梳理成网,使用模压成型工艺制备玄武岩/聚丙烯复合材料,研究玄武岩纤维和聚丙烯纤维在不同成分比例的情况下对该复合材料力学性能的影响。结果表明:当玄武岩纤维和聚丙烯纤维的比例为 3:7 时,复合材料的拉伸、弯曲强度和模量达到最高,最大拉伸强度、弯曲强度分别为 92.998 MPa 和 156.134 MPa,最大拉伸和弯曲模量分别为 3.400 GPa 和 1.288 GPa。

5.6 其他改性方法

对 CBF 表面改性除了应用以上几种主要方法,还可以利用其他方法。郭振华等^[120]研究了海泡石对 CBF 性能的影响及机理,将玄武岩矿石和廉价的海泡

石按比例混合,制备出改性连续玄武岩复合纤维。研究表明,当加入海泡石质量分数为 15% 时,经过 CBF 制备工艺得到的改性连续玄武岩复合纤维性能最好。海泡石掺入后,CBF 的各方面性能和性质都有所改变,化学耐久性、柔韧性、耐热强度等都有很大提高。

总而言之,对 CBF 进行改性能够使其表面性能甚至其他性能均产生大幅度的改变,对 CBF 与其他材料制备复合材料而言是十分必要的前期步骤,也是 CBF 的后续利用和开发的必经之路。

6 CBF 复合物性能

CBF 具有良好的硬度和热性能,是建筑行业中的首选材料。玄武岩基复合筋可以取代轻质耐火混凝土的钢 (1 kg 玄武岩钢筋约等于 9.6 kg 钢)。Yang 等人^[121]研究了玄武岩纤维混凝土,发现通过玄武岩纤维加固后,混凝土的强度明显提高。其比值为 8.4~14 kg/m^2 ,细长度在 600~800 时,可获得最佳的力学性能。细长度是纤维混凝土的重要因素,它直接决定了纤维混凝土的运行技术和加固效率。Li 等人^[122]表明,加入玄武岩纤维可显著提高混凝土的抗变形能力。Jiang 等人^[123]表明,添加玄武岩纤维显著减少了水泥砂浆的干缩,特别是在早期。此外,玄武岩纤维增强砂浆在早期水化期间有较高的抗压强度和弯曲强度。

一般而言,当在共同的基质中嵌入两种或更多种组合的增强物时,可发挥协同效应,在材料内部提供了新的性能,如弹性模量、延展性、轻质量和阻燃性能等。Park 和 Jang^[124]指出混合基复合材料的优异机械性能依赖于增强纤维的位置,通过将 CBF 表面与硅烷等偶联剂混合,增加基质和 CBF 之间的结合力,使得机械性能显著提高。利用这一原理,几位研究人员成功地在各种有机、无机和胶凝介质中加入了玄武岩纤维。Czigány 等人^[125]在聚丙烯 (PP) 基质中检验了 CBF 作为增强材料的适用性,发现韧性相比基体有所提高。方岩^[126]采用熔融共混的方法制备了 PLA/BF 复合材料,从力学性能测试结果看,随着纤维含量的增加,PLA/BF 复合材料的力学性能有所增加,当纤维含量为 20% 时,拉伸强度增加了 50.14%。当纤维含量为 15% 时,冲击强度提高了 126.7%,但断裂伸长率下降。DSC 分析显示玄武岩的加入使复合材料的熔融焓明显增加,结晶度明显提高,这说明 CBF 的加入起到了成核的作用。王静^[127]采用正交试验方法考察了压力、时间、偶联剂对玄武岩增强不饱和树脂材料性能的影响,结论为压力因素对拉伸、弯曲性能和层剪性能的影响都较大,时间因素的影响为第二位,不同偶联剂的影响差别较小。因此确定优化工艺参数为压力 1~1.25 MPa,时间为 85~95 min,偶联剂为硅烷偶联剂。Zhang 等人^[128]在高温、稀碱环境下,观察了聚酯纤维滤芯和玄武岩连续纤维/聚酯纤维滤芯的尺寸稳定性,发现可

以通过将聚酯纤维与连续的玄武岩纤维长丝复合而使聚酯纤维制成的过滤器的变形问题得到改善。

CBF 含量越高,复合筋材的强度越差,透气性越强,防油、防水性能也越差。胡琳娜等^[129]以 CBF 和植物纤维为原料制备复合材料,通过加入各种助剂进行正交试验后,得出最佳原料质量配比:玄武岩纤维含量 40%,打浆度 60°SR,湿强剂 4%,防水剂 6%,防油剂 2%。不同用途的材料配方各异。玄武岩纤维使用温度范围大,在使用过程中的热稳定性好、无毒、不易燃、耐化学腐蚀性好,并具有较好的力学性能。因此,还可用于制备热绝缘材料、声绝缘材料、抗震材料和过滤材料等复合材料。

7 CBF 应用

CBF 的原料来源广、产品性价比高,是一种低能耗的环境友好型绿色新材料,有望代替价格昂贵的碳纤维^[130]。已有研究表明,CBF 可应用于交通、运输、建筑、电力、电子、环保、消防、石油、化工、军工、海洋工程等领域。因此,CBF 是关系国防安全、促进国民经济升级换代和支撑高科技产业发展的基础材料^[131]。CBF 最重要的特点是它的来源纯天然,可以说原料储量是无限的。随着在复合材料和材料科学领域技术的发展,对 CBF 的需求呈指数增长。它比玻璃纤维有更好的物理机械性能,但是比碳纤维便宜得多。除了单独使用,CBF 也被广泛地用作复合材料中的增强组分^[132],CBF 已经开始应用于与其他纤维的混合复合材料中^[74]。2009 年 12 月中科院地质与地球物理研究所矿产资源研究重点试验室上报中办和国办的《中科院专家关于发展新资源经济拉动新一轮经济增长的建议》,该《建议》将玄武岩纤维生产技术列为新资源技术,以玄武岩为原料生产的玄武岩连续纤维被认为是重要紧缺矿产的替代资源,可用于代替钢材、铝合金。在“十三五”规划中,国家将大力发展玄武岩纤维,产量要达到 10^5 t 的规模,产品市场前景十分广阔。

7.1 汽车领域应用

近几年来,随着石油、钢铁等不可再生资源的急剧消耗,使得资源开发变得愈加紧张,因此,开发出一种绿色环保、可替代钢材的材料显得尤为重要。CBF 不仅具有一系列的优异性能远远超过钢材,质量却远小于钢材,而且价格适宜,将其应用于汽车上,可以大大的减轻汽车的负重,从而降低能源消耗,而其性能又能得以极大的提升。CBF 质量较轻,拉伸强度接近玻璃纤维,且在耐磨性方面优于石棉纤维、钢纤维和玻璃纤维。CBF 的高温摩擦系数稳定、热衰退小、制动噪音低,适合作为摩擦材料,有利于解决传统汽车制动器出现的“热衰退”现象,进而减少交通事故的产生。同时将玄武岩纤维的隔热吸音材料应用于汽车中,有利于

提高汽车与外界的隔音性能,以及降低汽车部件产生的噪音。日本正把玄武岩纤维选为最佳材料用于汽车消声器的开发,而每年用于汽车隔音与隔热纤维材料的需求量在 10^5 t 以上,因此玄武岩纤维在这方面具有极大的市场开发潜力^[133]。玄武岩纤维可以应用在汽车软质仪表板骨架、玄武岩纤维在汽车前端支架、汽车车门模块、汽车车身、汽车弹簧、汽车消声器材料、汽车用摩擦增强材料等方面^[134]。

2006 年一种玄武岩纤维汽车尾气净化材料对外公开,该净化材料由多孔玄武岩纤维载体、多孔氧化物涂层和催化剂组成,是通过混合研磨、负载、涂覆烧结工艺步骤将催化剂负载于多孔玄武岩纤维的孔洞中制备而成的,该净化材料具有高效的汽车尾气净化效率^[135]。宋倩倩^[136]利用模压工艺制造玄武岩纤维环氧树脂基复合材料板弹簧,连续玄武岩纤维/环氧树脂制成的层合板性能与 E 玻纤层合板相比在拉伸强度、弹性模量以及弯曲强度等方面具有优势,其中比模量高使其在相同刚度时有更好的减重效果。王莎莎等^[137]将四种玄武岩纤维制成片材,并将其模压成重型载货汽车外饰件,结果表明, I 型玄武岩纤维外饰件的拉伸强度提高 43.9%,冲击强度提高 31.3%,弯曲强度提高 12.0%, I 型玄武岩纤维外饰件喷涂满足标准要求,而且其表面质量优于玻璃钢。王慧君等^[138]设计了玄武岩纤维增强环氧树脂基复合材料代替弹簧钢减轻车辆板簧质量,并采用树脂传递模塑制备工艺制备了玄武岩增强复合材料板簧。新的复合材料质量相对于弹簧钢板簧减重了 55%,且力学性能分析结果表明,优化后的玄武岩纤维增强复合材料板簧静态强度、动态疲劳寿命能够满足设计和使用要求。叶紫淳^[139]设计了一种掺混玄武岩纤维的增强耐磨复合铝合金汽车零部件及其铸造工艺,制备得到的复合材料具备更为优良的综合力学性能,且十分抗压耐磨损,这种材料铸造得到的零部件具有轻质、经久耐用的优点,极具应用前景。

玄武岩纤维制品的绿色可降解的性能既符合汽车材料向着高性能发展的要求,也响应了国家对于汽车材料绿色环保的号召,在汽车行业中有着良好的应用前景。玄武岩纤维应用于汽车领域,不仅能够推动汽车轻量化的进程,还能减少汽车的能源消耗,实现汽车使用的节能减排。因此要针对玄武岩纤维在汽车轻量化的推广中遇到的问题,加强政府扶持和社会投资力度,努力提高汽车轻量化技术水平^[133]。

7.2 电子技术应用领域

CBF 作为一种无机非金属纤维,绝缘性能十分优良。利用 CBF 优秀的介电特性和吸湿率低、耐温好的特性,可以制成高质量印刷电路板。此外,CBF 还可用作风力发电叶片的增强材料^[140]。碳纤维具有导电性,

因此不可以直接应用于电绝缘领域,在这一方面 CBF 完全可以取代碳纤维应用于该领域,其综合性能使其作为增强纤维在电工绝缘领域中具有良好的应用前景^[141]。刘元军等^[142]探讨了石墨涂层厚度对双层涂层玄武岩纤维织物电磁性能和力学性能的影响,发现随着石墨涂层厚度增加,玄武岩纤维的力学性能随之增强。瞿业明等^[143]讨论了 CBF 在线路杆塔基础、带电作业绝缘服、新型复合芯导线等方面的应用及发展优势,且发现碳纤维与玄武岩纤维制得的复合芯软铝导线在不更换杆塔、不新增输电走廊的情况下,可大幅提高输电能力。

7.3 防火隔热领域应用

CBF 由于其本身的特殊性能,用于制造防火服时有较大的优势。CBF 是无机纤维,具有不燃性、耐温性(-269 ~ 700 ℃)、无有毒气体排出、绝热性好、无熔融或滴落、强度高、无热收缩现象等优点。同时 CBF 可用作坦克、装甲车、防爆车、防爆毯、炮弹箱、军事工事的坑道门等,有着较高的应用价值和广阔的发展前景^[144]。

7.4 过滤环保领域应用

CBF 在过滤方面有独特的优势^[5],是理想的工业烟气过滤材料,已广泛应用于耐高温过滤材料、耐酸碱过滤材料和防静电过滤材料等领域^[73,145]。在实际生产中许多情况下需要过滤材料可以耐受远高于 400 ℃ 的温度、抗静电、耐酸碱等。正如前文所述,在酸碱溶液中煮沸后,玄武岩纤维质量损失率较小,有优秀的耐酸碱性。通常 CBF 的使用温度范围为 -269 ~ 700 ℃,最高使用温度在 860 ~ 900 ℃,具有突出的耐温性能,可以在高温工况下进行工作。吕海荣等人^[146]对单纤维直径在 7 ~ 13 μm 的八种玄武岩织物进行静电半衰期的测试。试验表明玄武岩织物具有非常好的抗静电性能,且为永久性,玄武岩纤维因其优秀的化学稳定性、耐高温性、以及抗静电性等将在过滤材料领域发挥重要的作用。

7.5 CBF 增强树脂基复合材料的应用

CBF 在军用和民用领域有广泛的应用,可以用来制造坦克装甲车辆的车身减轻车身重量;还可以用来制造船舶工业中的船壳体、绝热隔音和上层建筑;也可用来制造火车车厢板。纤维增强复合材料的机械性能显著高于非增强树脂基复合材料的机械性能^[74]。除此之外,用 CBF 缠绕环氧树脂的管材可用于输送石油、天然气、冷热水、化学腐蚀液体、散料、电缆管道、低压和高压钢瓶等^[14]。

7.6 建筑材料应用

尽管结构强化效果可能小于碳纤维或玻璃纤维,

但玄武岩纤维仍然可以作为混凝土结构的加固材料。特别是在同时寻求适度的结构强化和高耐火性时,如建筑结构,玄武岩纤维强化将成为玻璃钢强化体系中的一种很好的替代方法^[31,147]。玄武岩纤维单向布主要用于建筑桥梁结构的补强、加固和修复,常用于加固堤坝、水电站水坝,强化高速公路和立交桥的基础^[148]。Ramakrishnan 等人^[149]研究表明,玄武岩纤维体积率为 0.5% 时,混凝土仍然有令人满意的工作性能。Dias 等人^[150]研究了玄武岩纤维掺量对玄武岩纤维增强水泥混凝土断裂韧度的影响,结果表明,加入 1.0% 短切纤维后,混凝土的抗压和劈拉强度分别降低 26.4% 和 12%,但承载力和断裂韧性都有所增强,在破坏前有更高的极限承载力和挠度。CBF 混凝土在水库大坝坝面防裂、水处理厂的水池、机场跑道和高速公路等常受冲击荷载作用的工程中被广泛使用^[151];在桥面混凝土现浇层或桥面混凝土调平层、伸缩缝现浇混凝土、桥梁墩台扩大基础及混凝土路面中采用玄武岩纤维混凝土^[152]。

CBF 目前在材料市场上已经占有越来越重要的位置,应用领域也在逐步拓宽,并大量应用于更高精的领域,如汽车、电子领域等。作为一种广泛存在于大自然、矿物材料,CBF 的应用和开发在创造巨大的经济收益的同时,也能够与可持续发展的理念相互契合,有利于建设环境友好型、资源节约型社会。

8 结论与展望

本文从 CBF 资源与产业分布、研究历史与现状、制备工艺、性能、改性方法、复合物制备、应用共七个方面介绍了 CBF 产业的发展情况。CBF 目前主要的生产方法是池窑法,分为两步法和一步法,但 CBF 生产在拉丝漏板技术、池窑均化技术、浸润剂技术和原料均化等方面存在瓶颈。当前 CBF 产业化发展处于俄罗斯、乌克兰和中国三足鼎立的局面。我国上马的 CBF 项目较多,但仍受制于多个瓶颈,如拉丝漏板的孔数少,池窑均化技术有待于进一步优化,玄武岩原料品质不稳定,需要进一步筛选。我国 CBF 技术人才缺乏,重复建设较多,CBF 产量偏低,造成资金与矿产资源浪费等诸多问题。因此,只有从拉丝工艺、原料筛选及相关配套基础理论与技术研发,才能实现我国 CBF 生产技术突破瓶颈,最终才能实现 CBF 产品质量稳定,降低成本,最终形成规模化 CBF 产业。

参考文献:

[1] 陈德草. 连续玄武岩纤维的发展与应用[J]. 高科技纤维与应用, 2014, 39(6): 17 - 20.
[2] TANG M, LI JQ, LIU HL, et al. Basalt fiber reinforce cement - based composite materials[J]. Advanced Materials Research, 2012, 374 - 377: 1837 - 1842.
[3] 居志纲, 施李萍, 孙丽华, 等. 玄武岩纤维加强件在光缆上的应用

- [J]. 现代传输, 2014(1): 78-81.
- [4] 华康. 连续玄武岩纤维复合材料船体抗爆性能分析[D]. 上海: 上海交通大学, 2009.
- [5] DHAND V, MITTAL G, RHEE KY, et al. A short review on basalt fiber reinforced polymer composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2015, 73: 166-180.
- [6] 赵振兴. 超细玻璃纤维针刺复合滤料的耐高温性能研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2014.
- [7] 张健, 张洪春. 筠连县. 长远谋划“12456”抓实转型发展之路[J]. 中国西部, 2014(38): 120-123.
- [8] 孟欣, 田学勤, 白云峰. 我国玄武岩纤维产业发展现状和发展前景分析[J]. 建材发展导向(下), 2019, 17(10): 9-12.
- [9] 吴光存. 论山西省大同市玄武岩地质特征、资源概况及开发前景[J]. 华北国土资源, 2013(3): 110-112.
- [10] 胡显奇. 把握时机 抢占高性能纤维发展高地——刍议我国连续玄武岩纤维产业发展[J]. 新材料产业, 2012(6): 40-44.
- [11] 朱巍, 芦春凡, 岳蕾蕾, 等. 玄武岩纤维专利分析[J]. 科技创新与应用, 2017(8): 72.
- [12] 我国纯天然连续玄武岩纤维异军突起. [EB/OL]. (2006-08-18) [2019-09-12]. <http://www.cnboxfc.net>.
- [13] 周歧刚. 基于 VEE 的玄武岩纤维拉丝池窑温度监控系统设计[J]. 化工设计通讯, 2015, 41(6): 22-24.
- [14] 李红杰, 赵世海, 张新建. 连续玄武岩纤维的研究进展及其应用[J]. 装备制造技术, 2016(11): 256-259.
- [15] 刘长雷. 我国玄武岩纤维发展现状及存在的主要问题[J]. 中国纤检, 2011(15): 69-70.
- [16] 郑宁来. 玄武岩连续纤维中试投运[J]. 合成纤维工业, 2018, 41(5): 34.
- [17] 申桂英. 我国连续玄武岩纤维池窑化生产实现重大突破[J]. 精细与专用化学品, 2019, 27(5): 33.
- [18] 郝立才, 于伟东. 玄武岩/玻璃纤维形态结构和热稳定性对比研究[J]. 西安工程大学学报, 2009, 23(2): 327-332.
- [19] 梁磊, 梁玉舫, 李谨. 玄武岩纤维物化性能的研究[J]. 玻璃纤维, 2006(1): 21-25.
- [20] 叶鼎诠. 玄武岩纤维与玻璃纤维的比较[J]. 上海建材, 2006(6): 8-9.
- [21] 吴永坤, 李勇, 杨勇, 等. 玄武岩中全铁分析方法的比较与研究[J]. 玻璃纤维, 2013(5): 4-8.
- [22] 谢雨凌. 玄武岩纤维增强铝基复合材料的制备及性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2013.
- [23] 胡显奇. 我国“十三五”连续玄武岩纤维产业发展规划探讨[C]//中国纺织工程学会. 中国工程科技论坛暨 2015 年(萧山)中国纺织工程学会化纤专业委员会学术年会论文集. 萧山: 中国工程院环境与纺织工程学部, 2015: 7-16.
- [24] 王屹, 余晓, 张建军, 等. 玄武岩纤维的开发及应用[J]. 玻璃纤维, 2017(4): 28-31.
- [25] 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.
- [26] 吴佳林. 连续玄武岩纤维的研究进展及应用[J]. 化纤与纺织技术, 2012, 41(3): 38-41.
- [27] JAMSHAI D H, MISHRA R. A green material from rock: basalt fiber - a review[J]. Journal of the Textile Institute Proceedings and Abstracts, 2016, 107(7): 15.
- [28] FIORE V, SCALICI T, BELLA GD, et al. A review on basalt fiber and its composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2015, 74: 74-94.
- [29] 欧阳利军, 丁斌, 陆洲导. 玄武岩纤维及其在建筑结构加固中的应用研究进展[J]. 玻璃钢/复合材料, 2010(3): 84-88.
- [30] 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.
- [31] SIM J, PARK C, MOON DY. Characteristics of basalt fiber as a strengthening material for concrete structures[J]. Composites Part B: Engineering, 2005, 36(6-7): 504-512.
- [32] 胡显奇, 罗益锋, 申屠年. 玄武岩连续纤维及其复合材料[J]. 高科技纤维与应用, 2002, 27(2): 1-5, 11.
- [33] 李福洲, 李贵超, 王浩明, 等. 玄武岩纤维纱线的耐高温性能研究[J]. 功能材料, 2015(3): 63-66.
- [34] 陈菁, 顾轶卓, 杨中甲, 等. 高温处理对几种玄武岩纤维成分和拉伸性能的影响[J]. 材料工程, 2017, 45(6): 61-66.
- [35] 钟晨. 连续玄武岩纤维复合材料船体结构力学性能分析[D]. 上海: 上海交通大学, 2007.
- [36] 李典庆, 张圣坤. 水面舰船生命力研究现状及方向概述[J]. 造船技术, 2003(5): 1-4.
- [37] 罗松林, 叶序双, 顾文彬, 等. 水下爆炸研究现状[J]. 工程爆破, 1999, 5(1): 84-87.
- [38] FAMME JB, TAYLOR B. Integration of ship control systems for total ship survivability[J]. Naval Engineers Journal, 1992(2): 210-218.
- [39] MOROVA N. Investigation of usability of basalt fibers in hot mix asphalt concrete[J]. Construction and Building Materials, 2013, 47(10): 175-180.
- [40] IVANITSKII SG, GORBACHEV GF. Continuous basalt fibers: production aspects and simulation of forming processes. I. State of the art in continuous basalt fiber technologies[J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2011, 50(3-4): 125-129.
- [41] Basalt Fiber & Composite Materials Technology Development. Basalt continuous fiber: development of technologies and equipment from the past to the present. [EB/OL]. (2008-12-15) [2019-12-09]. <http://basaltfm.com/cn/articles/article01.html>.
- [42] 胡显奇, 董国义, 鄢宏. 玄武岩纤维在建筑和基础设施中的应用[J]. 工业建筑, 2004, 34(z1): 21-26.
- [43] 林智荣, 姚立宁, 施斌, 等. 玄武岩连续纤维混凝土动力性能的试验研究[C]//中国土木工程学会. 第十一届全国纤维混凝土学术会议论文集纤维混凝土的技术进展与工程应用. 大连: 深圳海川工程科技有限公司, 2006: 9-20.
- [44] 廉杰, 杨勇新, 杨萌等. 短切玄武岩纤维增强混凝土力学性能的试验研究[J]. 工业建筑, 2007(6): 8-10.
- [45] 王兴舟, 鲍亚文, 房园, 王斌. 纤维对混凝土的阻裂和增强作用性能研究[J]. 吉林交通科技, 2008(1): 10-14.
- [46] 沈刘军, 许金余, 李为民等. 玄武岩纤维增强混凝土静、动力性能试验研究[J]. 混凝土, 2008(4): 66-69.
- [47] 李光伟. 玄武岩纤维在水工抗冲蚀高性能混凝土中的应用[J]. 混凝土, 2008(11): 77-79.
- [48] 曹海琳, 郎海军, 孟松鹤. 连续玄武岩纤维结构与性能试验研究[J]. 高科技纤维与应用, 2007, 32(5): 8-13.
- [49] 冯建民, 吴海波. 玄武岩纤维复合针刺过滤材料耐酸碱性能对比研究[J]. 非织造布, 2011, 19(2): 15-17.
- [50] 袁忠月, 王超会, 刘剑虹. 玄武岩纤维耐酸碱性能的研究[J]. 科技致富向导, 2012(20): 96-97.
- [51] 姚勇, 徐鹏, 刘静, 等. 国内外玄武岩纤维耐腐蚀性能对比研究[J]. 合成纤维工业, 2015, 38(5): 9-11, 15.
- [52] 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(10): 133-136.
- [53] 王宁, 侯书恩, 靳洪允. 酸处理对玄武岩纤维微观结构和力学性能的影响[J]. 功能材料, 2013, 44(01): 84-87.
- [54] 顾期斌. 热处理对连续玄武岩纤维化学性质的影响[J]. 湖北教育学院学报, 2007, 24(2): 49-52.

- [55] 魏斌. 玄武岩纤维的化学稳定性能及其涂层改性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- [56] 余鹏程. 玄武岩/PPS 针刺复合滤料的制备及性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2013.
- [57] 樊霆, 童庆, 叶文玲, 等. 玄武岩纤维矿物组成形态及熔融析晶特性[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2013(10): 4307-4311.
- [58] 吴智深, 刘建勋. 一种用于连续玄武岩纤维大规模生产的池窑: CN203768205U[P], 2014-08-13.
- [59] 董世成. 年产 5000 吨玄武岩连续纤维生产用池窑. 中国: CN202945143U[P], 2013-05-22.
- [60] 于守富, 唐秀凤, 吴嘉培, 等. 生产玄武岩连续纤维的大型火电结合池窑. 中国: CN102992581A[P], 2013-03-27.
- [61] 陈自力. 用于玄武岩纤维连续拉丝的漏板: CN205368141U[P], 2016-07-06.
- [62] 李红杰, 赵世海, 张新建. 连续玄武岩纤维的研究进展及其应用[J]. 装备制造技术, 2016(11): 256-259.
- [63] 李建军, 党新安. 玄武岩连续纤维成形工艺研究[J]. 材料科学与工艺, 2009, 17(2): 211-214.
- [64] KUZMIN KL, ZHUKOVSKAYA ES, GUTNIKOV SI, et al. Effects of ion exchange on the mechanical properties of basaltic glass fibers[J]. International Journal of Applied Glass Science, 2016, 7(1): 118-127.
- [65] GUTNIKOV SI, MALAKHO AP, LAZORYAK BI, et al. Influence of alumina on the properties of continuous basalt fibers[J]. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2009, 54(2): 191-196.
- [66] 李建军, 张浩, 刘艳春. 玄武岩纤维原矿的化学成分和物相分析[J]. 玻璃纤维, 2007(6): 18-21.
- [67] 谢尔盖, 李中鄂. 玄武岩纤维材料的应用前景[J]. 纤维复合材料, 2003, 20(3): 17-20.
- [68] TATARINTSEVA OS, KHODAKOVA NN, UGLOVA TK. Effect of iron oxides on the proneness of synthesized basaltic metals toward fiber formation[J]. Glass & Ceramics, 2012, 69(1-2): 71-74.
- [69] PARMAR M, MANKODI H. Basalt fiber: newer fiber for FRP composites[J]. International Journal of Emerging Technologies in Engineering Research (IJETER), 2016, 4(7): 43-45.
- [70] KIM JS, LIM JH, HUH Y. Melt-spinning basalt fibers based on dielectric heating and steady-state process characteristics[J]. Fibers and Polymers, 2013, 14(7): 1148-1156.
- [71] 闫全英. 玄武岩纤维制备的热工机理和材料研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2000.
- [72] 唐明, 邓泓霞等. 一种玄武岩纤维耐腐蚀复合预埋件的制备方法: CN106113520A[P], 2016-11-16.
- [73] 王萍, 吴海波, 靳向煜. 玄武岩纤维过滤材料的研究[J]. 非织造布, 2010, 18(3): 19-22.
- [74] SARAVANAN D. Spinning the rocks - Basalt fibres[J]. Journal of the Institution of Engineers (India), Part TX: Textile Engineering Division, 2006, 86: 39-45.
- [75] 刘津, 宁伟, 汪庆卫, 等. 电熔法制备连续玄武岩纤维及其复合材料的性能探讨[J]. 玻璃与搪瓷, 2016, 44(3): 1-7.
- [76] 林希宁, 张凤林, 周玉梅. 玄武岩纤维及其复合材料的研究进展[J]. 玻璃纤维, 2013(2): 43-48.
- [77] CARETTO F, LAERA AM, NUZZO FD, et al. Molybdenum disilicide - silicon nitride bushing nozzles tailor-made for basalt fibers production[J]. Ceramics International, 2016, 42(10): 11844-11850.
- [78] POPOVSKIY VM, TETERIN AM, ELTSOV AB, et al. Process of production of miner fiber (variants) and gear for its realization: RU2211193[P], 2003-08-27.
- [79] 胡显奇, 申屠年. 连续玄武岩纤维在军工及民用领域的应用[J]. 高科技纤维与应用, 2005, 30(6): 7-13.
- [80] 姜雪. 玄武岩连续纤维专用浸润剂的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.
- [81] 初琪. 玄武岩连续纤维浸润剂研制及其对纤维性能的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [82] 胡显奇. 我国连续玄武岩纤维产业的特征及可持续发展[J]. 高科技纤维与应用, 2012, 37(6): 19-24.
- [83] 刘攀, 永林. 纤维混凝土研究进展[J]. 建筑工程技术与设计, 2015(32): 1556-1556.
- [84] 金友信. 玄武岩纤维组成及优异性能[J]. 山东纺织科技, 2010(2): 37-40.
- [85] SWINK M. Continuous filament basalt: a unique fibre capable of leadership in high temperature applications[R]. Atlanta, GA, USA: Textile North America Symposium, 2002.
- [86] YING S, ZHOU X. Chemical and thermal resistance of basalt fiber in inclement environments[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition), 2013, 28(03): 560-565.
- [87] 齐凤杰, 李锦文, 李传校, 等. 连续玄武岩纤维研究综述[J]. 高科技纤维与应用, 2006, 31(2): 42-46.
- [88] 陈阳, 王岚, 李振伟. 玄武岩纤维性能及应用[J]. 新型建筑材料, 2000(8): 28-31.
- [89] 胡微微. 一种玄武岩纤维/粉体改性木质复合材料的开发[D]. 天津: 天津工业大学, 2011.
- [90] GAO Y Q, JIA C, MENG L, et al. Heat resistance study of basalt fiber material via mechanical tests[J]. Materials Science and Engineering, 2017, 283(1): 1-7.
- [91] 刘学慧. 连续玄武岩纤维与碳纤维、芳纶、玻璃纤维的对比及其特性概述[J]. 山西科技, 2014, 29(1): 87-90.
- [92] 赵东瑾. 超高分子量聚乙烯纤维与连续玄武岩纤维[J]. 纺织科学研究, 2017(5): 70-76.
- [93] 沈奇真, 嵇绍华. 化学腐蚀对玄武岩纤维与玻璃纤维拉伸性能的影响[J]. 中外公路, 2012(5): 246-250.
- [94] 刘紫阳, 孙世伟, 张彦, 等. 玄武岩纤维混凝土性能试验研究[J]. 城市建设理论研究: 电子版, 2012(13): 1-6.
- [95] 崔毅华. 玄武岩连续纤维的基本特性[J]. 纺织学报, 2005, 26(5): 120-121.
- [96] 王广健, 尚德库, 张楷亮, 等. 改性玄武岩纤维及纤维复合过滤材料的微孔结构表征的研究[J]. 河北工业大学学报, 2003(5): 6-11.
- [97] 杨小兵. 连续玄武岩纤维复合材料制备技术研究[D]. 江苏: 江苏大学, 2009.
- [98] 宋秋霞, 刘华钟, 钟智丽, 等. 硅烷偶联剂处理对玄武岩单丝拉伸性能的影响[J]. 天津工业大学学报, 2010(1): 19-22.
- [99] 卢国军, 王伟宏, 王海刚. 改性玄武岩纤维增强木塑复合材料的研究[J]. 西南林业大学学报, 2014(2): 89-94.
- [100] 郭昌盛, 杨建忠, 姚一军. 连续玄武岩纤维改性方法的研究[J]. 高科技纤维与应用, 2015, 40(1): 24-28.
- [101] 霍文静, 张佐光, 王明超, 等. 复合材料用玄武岩纤维耐酸碱性试验研究[J]. 复合材料学报, 2007(6): 77-82.
- [102] 颜贵龙, 梁小平, 吴畏, 等. 玄武岩纤维表面改性研究[C]//中国纺织工程学会. 铜牛杯第九届功能性纺织品及纳米技术研讨会论文集. 盛泽: 纤维基复合材料国家工程研究中心, 2009.
- [103] 李伟娜. 玄武岩纤维表面酸刻蚀处理对其复合材料性能的影响[D]. 北京: 北京林业大学, 2013.
- [104] 靳婷婷, 申士杰, 李静, 等. 玄武岩纤维表面处理新方法-酸刻蚀处理的可行性研究[J]. 材料导报, 2014(12): 116-118.
- [105] VARELIDIS PC, MCCULLOUGH RL, PAPASPYRIDES CD. The effect on the mechanical properties of carbon/epoxy composites of polyamide coatings on the fibers[J]. Composites Science and Technology, 1999, 59(12): 1813-1823.

- [106] 傅宏俊,马崇启,王瑞.玄武岩纤维表面处理及其复合材料界面改性研究[J].纤维复合材料,2007(3):11-13.
- [107] KANG YQ, CAO MS, SHI XL, et al. The enhanced dielectric from basalt fibers/nickel core-shell structures synthesized by electroless plating[J]. Surface & Coatings Technology, 2007(201):7201-7206.
- [108] 陈国荣,曹海琳,姜雪等.纳米SiO₂表面改性玄武岩纤维的性能研究及作用机理[J].黑龙江大学自然科学学报,2009(6):785-789.
- [109] 毕松梅,朱钦钦,赵望,等.等离子体改性对玄武岩/聚丙烯复合材料性能的影响[J].产业用纺织品,2013(6):32-35.
- [110] WANG GJ, LIU YW. Surface modification and characterizations of basalt fibers with non-thermal plasma[J]. Surface & Coatings Technology, 2007(201):6565-6568.
- [111] 储长流,周敏东,方第超,等.连续玄武岩纤维冷等离子改性处理性能研究[J].化工新型材料,2013(8):89-91.
- [112] 朱钦钦.玄武岩纤维增强复合材料的制备及性能研究[D].芜湖:安徽工程大学,2013.
- [113] 肖同亮,李卓,赵树高.连续玄武岩纤维表面改性方法研究进展[J].化工新型材料,2016,44(11):26-27.
- [114] 汪靖凯.玄武岩纤维/TiO₂复合材料的制备及表征[J].材料科学与工艺,2017,25(2):79-84.
- [115] 王军.改性纳米TiO₂/无纺玄武岩纤维复合光催化剂降解氨氮废水的研究[D].天津:天津工业大学,2017.
- [116] 蒙洁丽,李光丰,刘桂明,等.氧化铝-玄武岩复合净水材料耐海水性能研究[J].轻工科技,2017(7):35-36.
- [117] 王瑞华,杨文麒,李方舟,等.玄武岩纤维增强聚苯硫醚的性能研究[J].塑料科技,2017(5):36-40.
- [118] 邓鹏飞,裴熙林,王振兴,等.玄武岩纤维/聚丙烯复合材料力学性能的研究[J].广州化工,2017(3):54-56.
- [119] 邱菊生,钟智丽,石磊,等.纤维组分比例对玄武岩/聚丙烯复合材料力学性能影响研究[J].天津工业大学学报,2010,29(1):23-26.
- [120] 郭振华,尚德库,梁金生,等.海泡石对玄武岩纤维的改性研究[J].复合材料学报,2004(6):137-142.
- [121] YANG YX, LIAN J. Basalt fiber reinforced concrete[J]. Advanced Materials Research, 2011, 194-196:1103-1108.
- [122] LI W, XU J. Mechanical properties of basalt fiber reinforced geopolymeric concrete under impact loading[J]. Materials Science and Engineering: A, 2009, 505(1-2):178-186.
- [123] JIANG CH, MCCARTHY TJ, CHEN D, et al. Influence of basalt fiber on performance of cement mortar[J]. Key Engineering Materials, 2010, 426-427:93-96.
- [124] PARK R, JANG J. Performance improvement of carbon fiber/polyethylene fiber hybrid composites[J]. Journal of Materials Science, 1999, 34(12):2903-2910.
- [125] CZIGÁNY T, VAD J, PÖLÖSKEI K. Basalt fiber as a reinforcement of polymer composites[J]. Periodica Polytechnica Mechanical Engineering, 2005, 49(1):3-14.
- [126] 方岩.聚乳酸/玄武岩纤维复合材料的制备及性能研究[D].长春:吉林大学,2012.
- [127] 王静.玄武岩纤维增强不饱和聚酯胶合工艺技术研究[D].北京:北京林业大学,2009.
- [128] ZHANG N, ZHONG ZL, LIU HW, et al. The research and development of continuous basalt fiber/polyester woven filter cloth[J]. Advanced Materials Research, 2011, 332-334:973-976.
- [129] 胡琳娜,尚德库,艾明星,等.玄武岩纤维复合材料研究[J].河北工业大学学报,2003,32(2):71-76.
- [130] 关苏军.仿生轻量型玄武岩纤维增强木塑复合材料的开发[D].杭州:浙江理工大学,2011.
- [131] 薛军鹏.连续玄武岩纤维混凝土技术研究进展及应用[J].福建建筑,2009(12):36-38.
- [132] ACAR V, CAKIR F, ALYAMAÇ E, et al. 8-Basalt fibers[J]. Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites, 2017:169-185.
- [133] 吴剑青,钟智丽.玄武岩纤维在汽车行业上的应用前景[J].产业用纺织品,2012,30(4):26-28.
- [134] 杨堃.玄武岩纤维在汽车轻量化中的应用[J].新材料产业,2018,299(10):32-36.
- [135] 四川力久知识产权服务有限公司.一种玄武岩纤维汽车尾气净化材料及其制备方法:CN201511018540.3[P].2016-06-15.
- [136] 宋倩倩.玄武岩纤维复合材料板簧结构设计及静动特性分析研究[D].长春:吉林大学,2018.
- [137] 王莎莎,王庆国,王凯,等.玄武岩纤维在汽车外饰件上的应用研究[J].汽车工艺与材料,2019,365(5):16-19.
- [138] 王慧军,惠林海,丁笑晖,等.玄武岩纤维增强复合材料板簧设计与制备[J].工程塑料应用,2017,45(8):65-69.
- [139] 含山县裕源金属制品有限公司.一种掺混玄武岩纤维的增强耐磨复合铝合金汽车零部件及其铸造工艺:CN201510374099.6[P].2015-12-16.
- [140] 李新娥.连续玄武岩纤维的研发及其应用[C]//中国纺织工程学会.第8届功能性纺织品及纳米技术研讨会论文集.宁波,2008:4-18.
- [141] 刘金刚,张秀敏,任卫卫等.玄武岩纤维增强聚酰亚胺复合材料及其在电工绝缘领域中的应用进展[J].绝缘材料,2016,49(12):19-27.
- [142] 刘元军,孙嘉瑞,叶美晨等.石墨涂层厚度对双层涂层玄武岩纤维织物电磁性能和力学性能的影响[J].纺织科学与工程学报,2018,35(4):1-5.
- [143] 瞿业明,张伟,葛乐.玄武岩纤维在输电线路中的应用探讨[J].电工技术,2010(12):14,19.
- [144] 沈晓梅,刘华武,刘长雷.玄武岩纤维的发展及其应用[J].山东纺织科技,2007,3:48-51.
- [145] 王向钦,徐广标,王敏.玄武岩纤维及其过滤材料发展现状[C]//华南理工大学.海峡两岸产业用纺织材料技术创新与人才培养论坛论文集.广州,2013:9-26.
- [146] 吕海荣,杨彩云.玄武岩纤维用于过滤材料的探讨[J].产业用纺织品,2010,28(6):31-34.
- [147] ATUTIS E, VALIVONIS J, ATUTIS M. Experimental study of concrete beams prestressed with basalt fiber reinforced polymers under cyclic load[J]. Composite Structures, 2017, 183:389-396.
- [148] 张燕,田风.玄武岩连续纤维的性能与应用[J].中国个体防护装备,2004,12(6):13-15.
- [149] RAMAKRISHNAN V, TOLMARE NS, BRIK VB. Performance evaluation of 3-D basalt fiber reinforced concrete and basalt rod reinforced concrete[R]. Washington, DC: Transportation Research Board, 1998.
- [150] DIAS DP, THAUMATURGO C. Fracture toughness of geopolymeric concretes reinforced with basalt fibers[J]. Cement and Concrete Composites, 2005, 27:49-54.
- [151] 赵中华,刘晓波,侯新月,等.玄武岩纤维在混凝土中的应用[J].低温建筑技术,2011,33(7):5-7.
- [152] 佚名.玄武岩纤维复合筋及玄武岩纤维混凝土在季冻区桥梁工程中的推广应用[J].吉林交通科技,2015,38(2):38-39.

Analysis of Current Status of Continuous Basalt Fiber Production and Product Development

WANG Ziyang¹, ZHONG Haotian², JIA Yu¹, SI Jiwen¹, ZHU Fujie¹, MIAO Shiding¹

1. School of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130022, China;
2. College of Engineering, Boston University, Boston 02215, USA

Abstract: Continuous basalt fiber (CBF) is made from natural basalt ore at high temperatures. Due to the fact that CBF is much longer than asbestos fiber, and is not easily inhaled by lungs, the CBF was believed as an eco – friendly and sustainable green material. Compared with glass fiber, CBF has excellent alkali resistance, wide temperature resistance, high strength, heat insulation and high dielectric properties. However, the current CBF production is not high, there are many reasons, including raw materials, equipment, processes and many other problems. This review gives the empirical rules of the influence of SiO₂, Al₂O₃, FeO + Fe₂O₃ and other main components on the drawing process in CBF raw materials, and analyzes the influencing factors such as leakage plate, kiln homogenization, sizing agent and melting technology, which makes the reader understand the CBF production process. At the same time, this paper introduces the status of basalt resources and CBF industry, CBF composite material research and CBF application fields. The content includes not only traditional fields such as construction, fire and heat insulation, but also high – tech fields such as lightweight of automobile, filtration and environmental protection and electronic technology. Finally, the problems existing in the development of CBF in China are briefly described and the prospects are given.

Key words: continuous basalt fiber; development; application; market; report

引用格式: 王子焱, 钟昊天, 贾钰, 司集文, 朱富杰, 苗世顶. 连续玄武岩纤维生产与制品开发现状分析[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(3): 161 – 178.

Wang ZY, Zhong HT, Jia Y, Si JW, Zhu FJ and Miao SD. Analysis of current status of continuous basalt fiber production and product development[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(3): 161 – 178.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail: kcbh@chinajournal.net.cn

我国首个大型页岩气田累计产量突破 300 亿 m³

从中国石化江汉油田涪陵页岩气公司获悉,5 月 11 日,我国首个商业开发的大型页岩气田——中国石化涪陵页岩气田累计生产页岩气突破 300 亿 m³。

涪陵页岩气田位于重庆市,是我国川气东送管道重要气源之一,也是中国石化“气化长江经济带”行动的重要资源基础,该气田的成功开发树立了我国能源开发史上新的里程碑,开启了我国能源革命的新征程。目前,气田日产气量约 1 700 万 m³,可满足 3 400 万户家庭日常用气需求。

据悉,面对页岩气开发这一世界级难题,中国石化从零起步,不断探索,创新集成页岩气藏综合评价、水平井组优快钻井、长水平井分段压裂试气、试采开发和绿色开发为主的五大具有涪陵页岩气开发特色的技术体系,建成国内首个国家级页岩气示范区,为全球页岩气开发提供了中国样本。目前,气田焦页 1HF 井连续生产 2 680 d,焦页 6 – 2HF 井累产超 3.1 亿 m³,继续保持国内页岩气井开发时间最长、单井累产最高两项纪录。

今年以来,为保障天然气供应,助力长江经济带沿线企业复产达产,涪陵页岩气田启动“百日攻坚创效”行动,连续打破气田钻井周期最短纪录,大幅提高优质储层钻遇率,压裂总段数达到去年同期的 2.5 倍,通过中国石化川气东送等管道累计为长江经济带沿线省市输送天然气 21 亿 m³。

(来源:新华社)