

# ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН В КИСЛЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

*Пустовгар Е. А.*

**Лаборатория неорганического материаловедения**

Научный руководитель:

к.х.н. Гаршев А.В.

Развитие энергосберегающих технологий предполагает применение в различных отраслях народного хозяйства эффективных теплоизоляционных материалов, отвечающих высоким требованиям долговечности и надежности. Эксплуатация данных материалов сопряжена с воздействиями на них агрессивных сред в условиях циклических, знакопеременных температурных воздействий и нестационарных режимах влагопереноса. В настоящее время широкое распространение получили дисперсно-армированные композиты и теплоизоляционные материалы на основе различных минеральных и органических волокон. В период эксплуатации на них воздействуют разнообразные кислые и щелочные среды, влияние которых может приводить к изменению их структуры, вплоть до разрушения. В зависимости от состава исходного сырья и технологии производства базальтовые волокна различных производителей существенно отличаются друг от друга.

Целью данной работы была разработка методов оценки стойкости одного из наиболее распространенных видов минеральных волокон на основе природных базальтов к кислому и щелочному гидролизу, а также к процессам окисления при работе в режиме теплосмен. Исследовались базальтовые волокна отечественных и зарубежных производителей: ФГУП «Лианозовский электромеханический завод», ОАО «Новгородский завод стекловолокна», ОАО «Ивотстекло», Rockwool (Дания), Paroc (Финляндия). Проведены экспериментальные исследования кислотного и щелочного гидролиза базальтовых волокон различных производителей при непрерывном рН-мониторинге раствора. Результаты анализа полученных данных показали, что быстрее всего протекает щелочной гидролиз волокна от производителя ОАО «Ивотстекло», наиболее устойчивой к воздействию щелочной среды оказалась минераловатная продукция от производителя ФГУП «Лианозовский электромеханический завод». Установлено, что волокна от производителей ФГУП «Лианозовский электромеханический завод» и ОАО «Новгородский завод стекловолокна», состав

которых близок к составу природного базальта, устойчивы к воздействию кислой среды в отличие от обогащенных кальцием волокон зарубежных производителей.

При анализе изменения состава отожженных волокон при различных температурах установлено, что состав минеральной продукции производства ФГУП "Лианозовский электромеханический завод" остается постоянным в пределах ошибки измерения. Тогда как для образца производства Rockwool наблюдается увеличение содержания Na с повышением температуры термообработки при практически постоянной концентрации K, Ca и других элементов.

## ***Введение***

### ***Промышленные волокна***

Применение различных видов минеральных и органических волокон в составах дисперсно-армированных композитов и теплоизоляционных материалов обусловлено хорошими физико-механическими свойствами данных волокон и теплотехническими показателями табл. 1 (таблица составлена на основании данных [1],[2],[3]).

Таблица 1. Свойства различных видов волокон

Вид волокна	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность на растяжение, МПа	Модуль упругости, МПа	Удлинение при разрыве, %
Полипропиленовое	0,9	400-800	3500-8000	8-25
Полиэтиленовое	0,95	700	1400-4200	10
Нейлоновое	1,1	770-900	4000	14-19
Акриловое	1,2	210-420	2100	25-45
Полиэфирное	1,4	730-780	8400	11-13
Целлюлозное	1,2	300-500	10000	0,5-4
Асбестовое	2,6	1200-3100	160000	0,5-1
Стекловолоконное	2,6	1050-3850	7000-8000	1,5-3,5
Стальное	7,8	600-3150	200000	2-4
Углеродное	2,0	2000	245000	1

Карбоновое	1,63	7800	380000	2,1
Полиамидное	0,9	720	1900	24
Вискозное	1,2	660	5600	14
Базальтовое	2,7	1600-3600	80-110	1,4-3,6
Волластонит	2,9	200-400	10000	0,2-0,5
Кевларовое	1,45	3600	150000	2,1-4
Полиакрилонитрил	1,2	900	20000	10

Вид волокна под микроскопом увеличение x200.

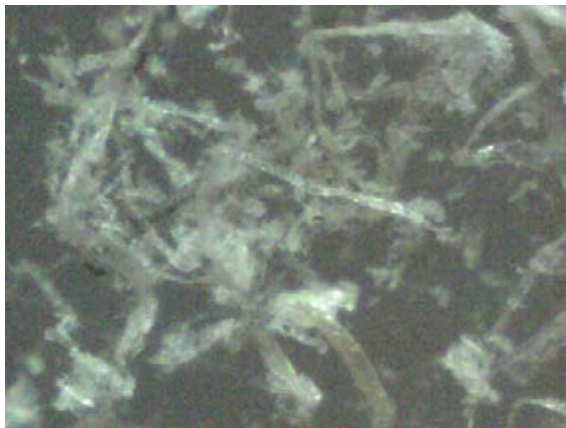


Рис. 1. Целлюлозные волокна

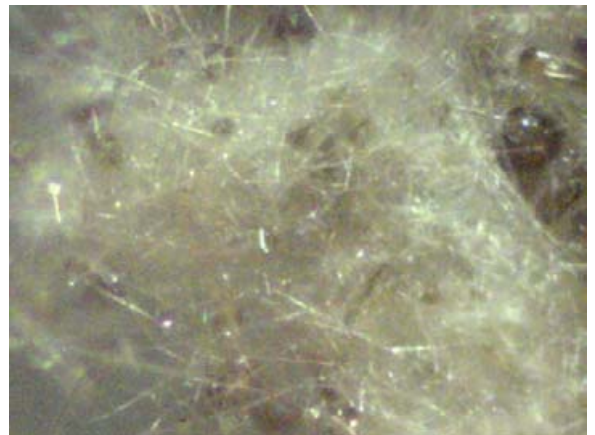


Рис. 2. Базальтовые волокна

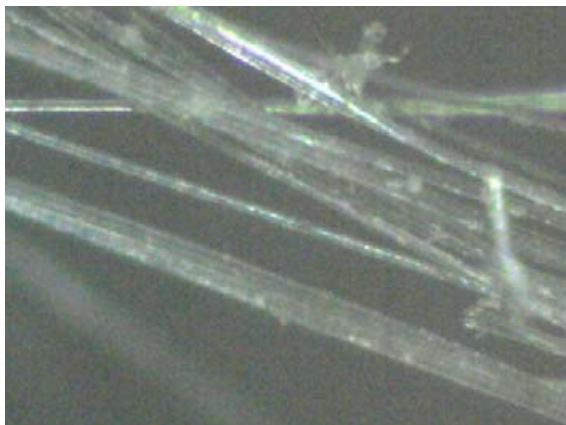


Рис. 3. Полиамидные волокна

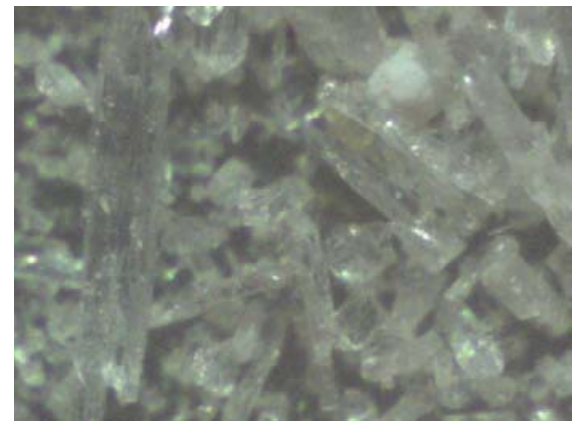


Рис. 4. Волластонит

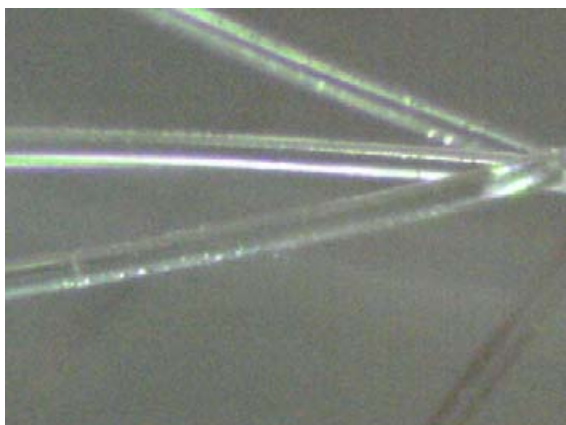


Рис. 5. Полипропиленовые волокна

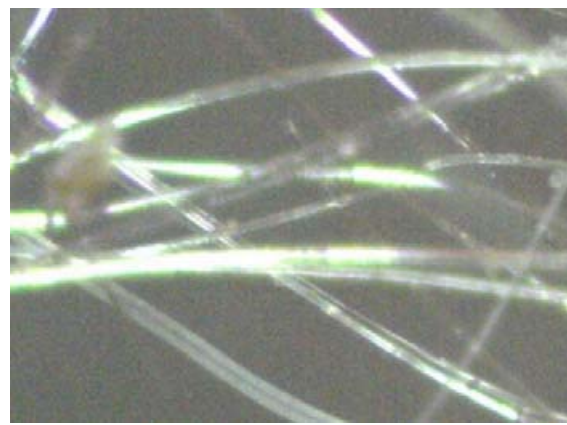


Рис. 6. Полиакрилонитриловые волокна

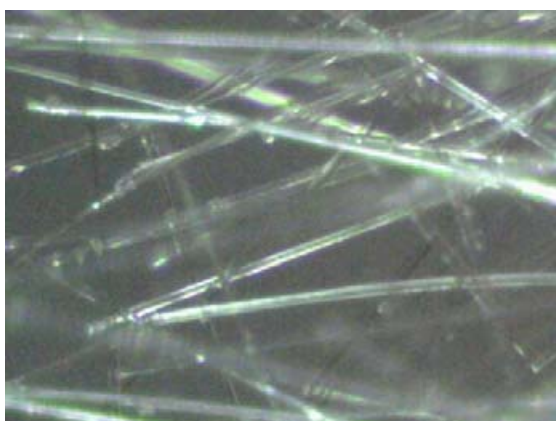


Рис. 7. Кевларовые волокна



Рис. 8. Углеродные волокна

Однако для большинства волокон сырьевые запасы являются либо ограниченными либо попросту дефицитными. Поэтому для крупнотоннажного производства эффективных утеплителей и волокон для дисперсного армирования композитов на основе минеральных вяжущих необходимы волокна, выпускаемые из доступного недефицитного сырья. Этим требованиям в наибольшей мере отвечают волокна, производимые из эффузивных пород вулканического происхождения.

#### *Базальтовые волокна*

Наиболее широкое применение получили минеральные волокна, получаемые плавлением шихты и расплава горной породы базальта. Исходным материалом для получения базальтовых волокон служат горные породы – базальты, которые представляют собой мелкозернистые эффузивные породы вулканического происхождения. Состоят главным образом из основного плагиоклаза (лабрадора  $(K_{0,1}Na_{0,54}Ca_{0,36}(Si,Al)_4O_8)$ , битовнита  $(K_{0,1}Na_{0,72}Ca_{0,18}(Si,Al)_4O_8)$ , авгита  $([Ca(Mg,Fe^{2+})(AlFe^{3+}Ti)\{(Si,Al)_2O_6\}])$ , оливина  $([(Mg,Fe)_2\{SiO_4\}])$  [4] и не полностью закристаллизованной стеклообразной фазы. По химическому составу относятся к

группе основных пород, для которых характерно невысокое содержание кремнезёма ( $\text{SiO}_2$ ) [5]. Наиболее распространёнными технологиями получения базальтовых волокон являются центробежное диспергирование, дуплекс-процесс, раздув расплава вертикальной струёй воздуха [6,7].

Так как базальт является распространённым материалом, а волокна на его основе обладают высокой прочностью при разрыве, высоким модулем упругости, имеют малую растяжимость, не горят, не гниют [8], обладают хорошей химической стойкостью [9], данный материал является перспективным для использования в строительстве. В зависимости от назначения материалов на основе базальтовых волокон существенно изменяются условия их эксплуатации. Так, например, при использовании теплозвукоизоляционных изделий из базальтовых волокон в конструкциях вентилируемых фасадов на волокна воздействуют агрессивная городская среда в виде выхлопных газов и  $\text{CO}_2$ . При использовании базальтовых волокон в качестве армирующих компонентов в бетонах и строительных растворах на основе минеральных вяжущих на них воздействует щелочная среда. На теплоизоляционные материалы, применяемые в промышленных высокотемпературных установках и трубопроводах, воздействуют высокие температуры. Поэтому изучение стойкости базальтовых волокон в различных средах является актуальной, практической задачей. Проблема изучения стойкости базальтовых волокон принципиально важна также для решения следующих задач:

- о остекловывание вредных, в том числе радиоактивных отходов;
- о высокотемпературная переработка отходов стройматериалов и конструкций;
- о асбестозамещение;
- о создание минеральных волокон с заданными характеристиками по химической, температурной стойкости и биорастворимости;
- о разработка новых технологий плавления горных пород для выделения расплавов полезных компонентов, в том числе металлов платиновой группы и алюминия.

## ***Экспериментальная часть***

### ***Исследования гидrolитической стойкости***

Исследование гидrolитической стойкости волокон минеральной ваты в кислой среде проводилось по методике, воспроизводящей отдельные черты ГОСТа 4640-93. Однако, измельчение ваты, в соответствии с рекомендацией ГОСТ 4640-93, часто приводит к завышенным величинам рН и степени гидролиза. Значения, получаемые в ходе такого испытания, характеризуют некое неопределенное состояние – измельченное стекло, но не состояние, в котором эксплуатируется данный материал –

волокно, поэтому это требование ГОСТа представляется нелогичным. Навеску образца минеральной ваты массой  $0.25 \pm 0.05$  г помещали в полипропиленовый стаканчик, содержащий 50 мл соляной кислоты с  $\text{pH}=2$ , и перемешивали с помощью магнитной мешалки при комнатной температуре ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ). В качестве модельных сред использовали также растворы соляной кислоты ( $\text{pH}=3$ ,  $\text{pH}=4$ ) и раствор гидроксида калия ( $\text{pH}=10$ ). Данный эксперимент сопровождался непрерывным  $\text{pH}$ -мониторингом раствора (с точностью до 0.02 ед.  $\text{pH}$ ) при помощи  $\text{pH}$ -метра - иономера ЭКСПЕРТ-001-3(0.4) производства НПП "Эконикс-Эксперт", снабженного стеклянным комбинированным  $\text{pH}$ -электродом со встроенным хлорсеребряным электродом сравнения. Перед измерением  $\text{pH}$  с целью устранения ошибок производили корректировку шкалы  $\text{pH}$  по растворам, имеющим устойчивую концентрацию водородных ионов. Электрод ополаскивали соответствующим буферным раствором, после чего его опускали в стаканчик, в который налит тот же раствор, и проводили измерения э.д.с. Графически зависимость э.д.с. гальванического элемента со стеклянным и вспомогательным электродами от  $\text{pH}$  представляет собой прямую линию. С помощью калибровки по стандартным растворам с известным и устойчивым значением  $\text{pH}$ - буферным растворам, строили калибровочную прямую в координатах  $E$ - $\text{pH}$  для каждого электрода. Далее по графику или по откалиброванной таким образом шкале прибора определяли  $\text{pH}$  исследуемого раствора, опуская в него откалиброванный стеклянный электрод, тщательно промытый дистиллированной водой, и измеряя э.д.с. Измерения текущего значения  $\text{pH}$  проводились в автоматическом режиме под управлением программы "Эконикс-Эксперт".

Стойкость базальтовой ваты Рагос к кислому гидролизу при  $\text{pH}=2$  также проводилась в режиме  $\text{pH}$ -статирования с использованием автотитратора и программного обеспечения производства компании «Аквилон» (Россия). Навеску образца минеральной ваты массой  $0.25 \pm 0.05$  г помещали в полипропиленовый стаканчик, содержащий 50 мл соляной кислоты с  $\text{pH}=2$ , и перемешивали с помощью магнитной мешалки при комнатной температуре ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Для поддержания постоянного значения  $\text{pH}=2$  в процессе прохождения гидролиза к раствору с ватой добавлялся раствор соляной кислоты с  $\text{pH}=1$ .

### *Термообработка базальтовых волокон*

Все исследуемые образцы минеральной ваты были подвержены температурной обработке. Волокно массой  $0.25 \pm 0.05$  г помещали в кварцевый тигель и вели отжиг в муфельной печи на воздухе в интервале температур от  $300^\circ\text{C}$  до  $700^\circ\text{C}$  в течение 15 минут с последующей закалкой. После термической обработки проводилось

исследование гидrolитической стойкости отоженных волокон. Также анализировалась поверхность и изучался элементный состав минеральной ваты, отоженной при различных температурах.

### *Подготовка образцов для исследования методом растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа*

Подготовка образцов для исследования методом растровой электронной микроскопии достаточно проста, однако следует соблюдать определенные требования. Анализ микроморфологии с высоким разрешением возможен только с электропроводящих образцов или образцов с нанесенной электропроводящей пленкой из Au, Au/Pt, C. Количественный анализ элементного состава образцов должен осуществляться с гладкой поверхности образца. Наличие шероховатостей приводит к снижению точности определения концентрации элементов. По этой причине для изучения морфологии базальтовых волокон, их приклеивали к электропроводящей подложке на углеродный скотч. А затем на образцы наносили тонкую электропроводящую углеродную пленку методом термического испарения графита в установке Univex-300 (Leybold-Heraeus, ФРГ).

Для количественного элементного анализа базальтовых волокон нами были подготовлены шлифы ваты, залитой в эпоксидный клей. Затверждение образцов наступало приблизительно через 24 часа, после чего осуществляли их шлифовку и полировку. Шлифовку проб производили на шлифовальном станке Struers (США) с применением набора шкурки с абразивом SiC размером частиц от 100 до 4 мкм и суспензии Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с размером частиц 10-50 нм. Для дополнительной очистки поверхности образца использовали специальные средства и ультразвуковую очистку в гептане на приборе УЗДН (СССР). На поверхность шлифов наносили тонкую токопроводящую углеродную пленку методом термического испарения графита в установке Univex-300 (Leybold-Heraeus, ФРГ).

### *Микроанализ и растровая электронная микроскопия*

Анализ микроморфологии образцов и количественный рентгеноспектральный микроанализ осуществляли с использованием растрового электронного микроскопа Supra 50 VP (Carl Zeiss, Германия) и энергодисперсионного спектрометра INCA Energy+ (Oxford Instruments, Великобритания). Микроморфология образцов изучали регистрацией вторичных электронов с использованием SE2 и InLense детекторов. Элементный анализ "в точке" проводили при ускоряющем напряжении 20 кэВ, с использованием диафрагмы 60 мкм. Линейное сканирование сечения волокон осуществляли при ускоряющем напряжении 10 кэВ, с использованием диафрагмы 60



мкм. Набор спектров проводили при разрешении спектрометра 5 и 10 эВ на канал и скорости счета от 2000 до 20000 имп/с (постоянная скорости счета 6, 5, 4). Энергетическое разрешение спектрометра по линии  $K_{\alpha}$ Mn составляет 129 эВ при постоянной скорости счета 6 и 140 эВ при постоянной скорости счета 4. Пространственное разрешение метода при анализе "в точке" около 0,7 – 1 мкм при 20 кВ и 0,3 – 0,5 мкм при 10 кВ. Расчет элементного состава проводился в полуавтоматическом режиме с использованием комплекта программного обеспечения INCA Oxford.

### *ИК спектроскопия*

Исследование образцов методом ИК-Фурье спектроскопии проводили на спектрометре Perkin Elmer Spectrum One в интервале 3500-520  $\text{cm}^{-1}$ . Небольшое количество перетертого образца помещали в кювету, прижимали к кристаллу алмаза и регистрировали спектр в режиме нарушенного полного внутреннего отражения.

### *Обсуждение результатов*

В рамках данной работы проводились исследования образцов минеральной ваты от различных отечественных и зарубежных производителей: ФГУП «Лианозовский электромеханический завод», ОАО «Новгородский завод стекловолокна» (БСТВ), ОАО «Ивотстекло», Rockwool (Дания), Paroc (Финляндия). Все исследуемые образцы минераловатной продукции рентгеноаморфны, основными различиями между ними являются толщина волокон и элементный состав (таблица 2). Состав отечественных волокон близок к составу природного базальта, тогда как исходные волокна фирмы Paroc и Rockwool обогащены кальцием. Увеличение содержания Ca должно приводить к изменению локальной структуры стекла и прочности связи  $\equiv\text{Si-O-}$ , это было подтверждено методом ИК спектроскопии (рис. 9), на котором видно уменьшение частоты колебаний пика около 900  $\text{cm}^{-1}$  при переходе к волокну Rockwool от волокон природного состава.

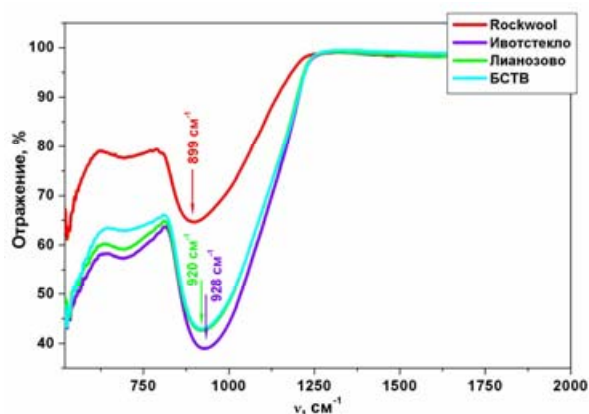


Рис. 9. Данные ИК рефлектометрии



Для установления химической природы процессов взаимодействия волокон с водными растворами различной кислотности, были проведены эксперименты по изучению гидролитической стойкости при непрерывном измерении pH (в растворах с pH=2, pH=3, pH=4). Ожидалось, что эксперименты в кислой среде сопровождаются вымыванием катионов из матрицы в раствор и могут показывать степень связанности этих катионов с матрицей. Интерес данного эксперимента объясняется возможностью взаимодействия минераловатной продукции с легочной жидкостью. Как видно из рис.10, образцы БСТВ и Лианозово устойчивы в кислых средах, следовательно, могут быть канцерогенны, тогда как более основные волокна фирмы Rockwool и Парос быстро взаимодействуют с раствором кислоты (рис. 11, рис.12).

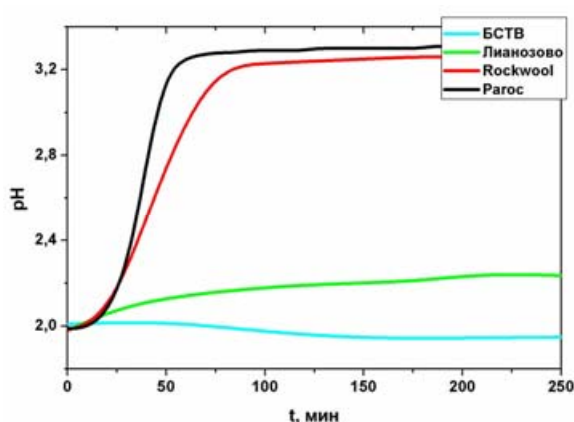


Рис.10 Изменение pH раствора в процессе кислотного гидролиза базальта (pH=2)

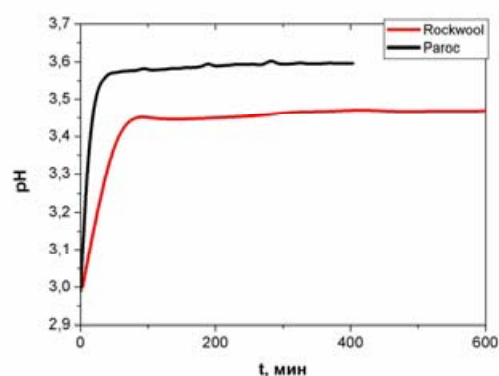


Рис.11 Изменение pH раствора в процессе кислотного гидролиза базальта (pH=3)

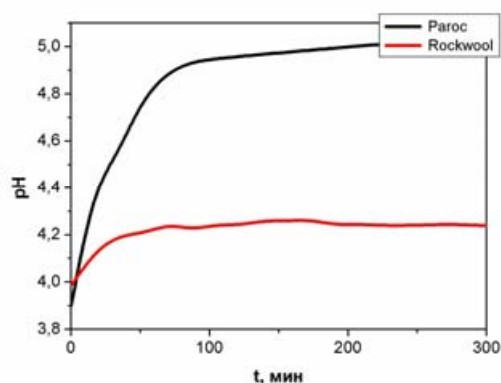


Рис.12 Изменение pH раствора в процессе кислотного гидролиза базальта (pH=4)

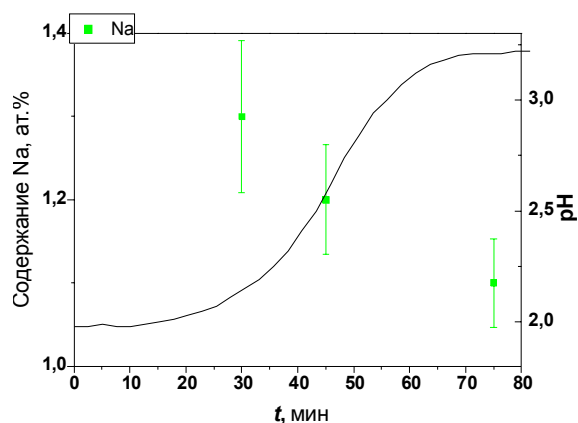


Рис.13 Изменение pH раствора и содержания Na в базальтовом волокне фирмы Rockwool в процессе гидролиза

Как было установлено ранее [10], гидролиз волокон фирмы Rockwool и Лианозово при pH=2 сопровождается уменьшением содержания Na, тогда как для БСТВ и Ивотстекло не наблюдается заметных изменений катионного состава. Это означает, что

растворение этих волокон происходит послойно без заметной диффузии катионов из объёма образца. Анализ волокон фирмы Rockwool и Paroc после гидролиза при pH=3 показал уменьшение содержания Na, Ca; изменения состава Rockwool при pH = 4 были аналогичны. Для образца фирмы Rockwool было показано непрерывное уменьшение содержания Na в ходе гидролиза при pH=2 (рис. 13).

Таблица 2. Изменение состава волокна в результате кислотного гидролиза (pH=2)

компоненты	Содержание элементов в волокне, атом.%			
	БСТВ		Ivotsteklo	
	исходное	после HCL	исходное	после HCL
Na	1,87	1,98	2,3	2,8
Mg	3,07	3	1,8	1,87
Al	5,21	5,38	6,9	6,65
Si	19,43	19,86	19,2	19
K	0,33	0,31	0,5	0,48
Ca	3,1	3,09	2,9	2,83
Ti	0,69	0,68	0,5	0,47
Fe	3,64	3,49	3,5	4,11
O	62,19	62,06	62,2	61,68

В связи с использованием базальтовых волокон в качестве армирующих компонентов в бетонах и строительных растворах на основе минеральных вяжущих были проведены исследования поведения волокон в щелочной среде (раствор КОН с pH=10). Учитывая гидролитические кривые (рис. 14) и изменение состава волокон в ходе гидролиза (таблица 3), можно сделать вывод, что щелочной гидролиз базальтовых волокон состоит из нескольких параллельно протекающих процессов: переход в щелочной раствор SiO<sub>2</sub> из алюмосиликатной матрицы (что приводит к понижению pH раствора) и переход в раствор ионов Na, повышающие значение pH на начальной стадии гидролиза. В пользу этого предположения (учитывая, что растворение SiO<sub>2</sub> происходит с разрушением поверхностного слоя и не меняет состав оставшегося волокна) свидетельствует понижение содержания Na в волокнах фирмы Rockwool и Лианозово после гидролиза.

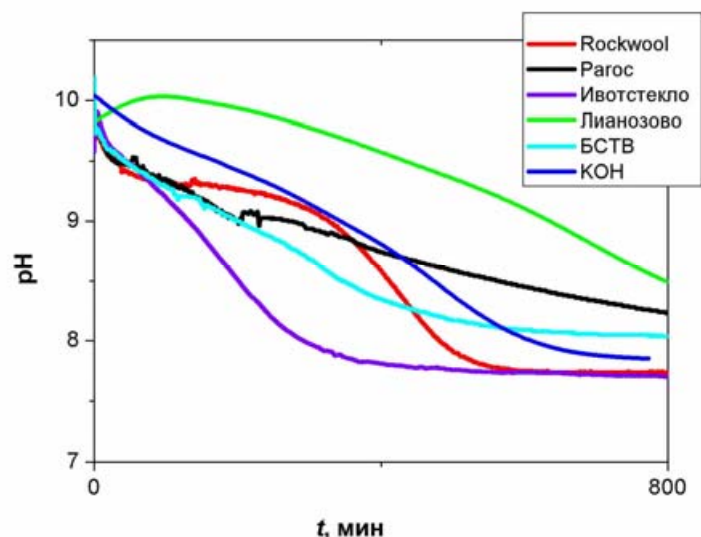


Рис. 14. Изменение pH раствора в процессе щелочного гидролиза базальта (pH=10).

Таблица 3. Изменение состава волокна в результате щелочного гидролиза (pH=10), содержание элементов в волокне, атом %.

компоненты	БСТВ		Лианозово		Ivotsteklo	
	исходное	после КОН	Исходное	после КОН	исходное	после КОН
Na	1,87	1,86	3,6	2,45	2,3	2,53
Mg	3,07	2,99	1,8	1,89	1,8	1,87
Al	5,21	5,37	6,4	6,74	6,9	6,62
Si	19,43	19,49	18,4	19,41	19,2	19,29
P	0	0	0,2	0,1	0,2	0,12
K	0,33	0,32	0,6	0,46	0,5	0,47
Ca	3,1	3,24	3,2	3,02	2,9	3,01
Ti	0,69	0,71	0,5	0,51	0,5	0,5
Mn	0	0	0,1	0	0	0
Fe	3,64	4,05	4,2	3,58	3,5	3,76
O	62,19	61,93	61	61,87	62,2	61,83
S	0,46	0	0	0	0	0
	Парос		Rockwool			
	исходное	после КОН	Исходное	после КОН		
Na	1,62	1,58	1,7	1,23		
Mg	5,62	5,2	3,5	3,71		
Al	5,41	5,2	4,2	4,5		
Si	18,03	17,94	18,2	18,92		
P	0,23	0,23	0	0		
K	0,59	0,64	0,6	0,44		
Ca	5,23	5,25	8,2	7,71		
Ti	0,44	0,45	0,4	0,36		
Mn	0	0	0	0		
Fe	2,05	2,31	2,6	2,04		
O	60,75	60,94	60,5	60,97		
S	0,03	0,29	0,1	0,12		

Как было установлено ранее [10], термообработка волокна в окислительных условиях сопровождается увеличением основности приповерхностного слоя, что вызывает интерес к взаимодействию обработанных таким образом волокон с щелочными растворами. Из рис. 15, рис.16 следует, что термообработка в

окислительных условиях существенно изменяет характер взаимодействия базальтовых волокон с щелочным раствором. Так, например, волокно фирмы Rockwool, отожженное при 600<sup>0</sup>С в течение 15 мин, не изменяет рН используемого щелочного раствора при взаимодействии с ним длительностью более 1000 мин. Термообработка при 700<sup>0</sup>С, согласно[10], приводит к началу формирования в стеклообразной матрице фазы  $Mg_{1-x}Fe_xFe_2O_4$ .

При анализе изменения состава отожженных волокон при различных температурах установлено, что состав минеральной продукции производства ФГУП "Лианозовский электромеханический завод" остается постоянным в пределах ошибки измерения. Тогда как для образца производства Rockwool наблюдается увеличение содержания Na с повышением температуры термообработки при практически постоянной концентрации K, Ca и других элементов. Это согласуется с установленным в [10] обогащением поверхности волокна Rockwool при термообработке с учётом большей толщины этого волокна по сравнению с продукцией ЛЭМЗ.

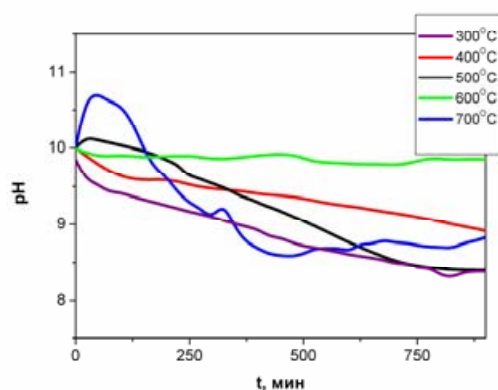


Рис.15 Изменение рН раствора в процессе щелочного гидролиза отожженных базальтовых волокон фирмы Rockwool (рН=10)

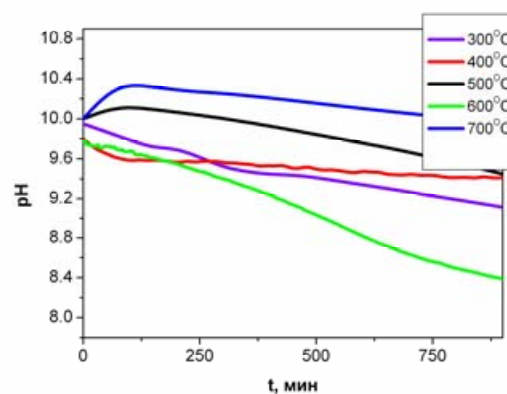


Рис.16 Изменение рН раствора в процессе щелочного гидролиза отожженных базальтовых волокон производства ФГУП "Лианозовский электромеханический завод" (рН=10)

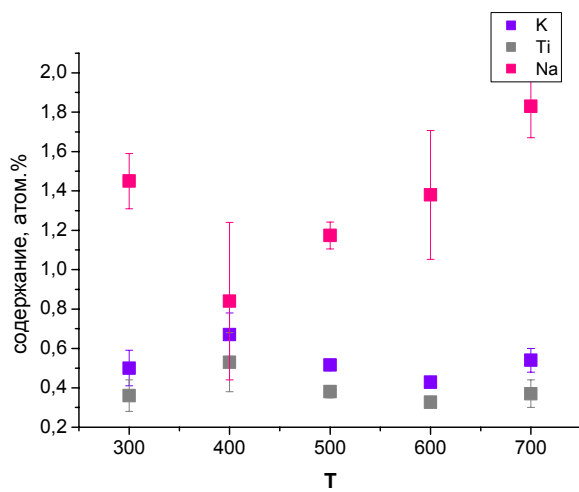


Рис.17 Изменение элементного состава волокна фирмы Rockwool при различных температурных обработках

## ***ВЫВОДЫ.***

1. Волокна, обогащенные кальцием, быстрее реагируют с раствором кислоты в отличие от волокон отечественных производителей, состав которых близок к составу природного базальта.
2. Щелочной гидролиз базальтовых волокон происходит за счёт одновременного протекания растворения  $\text{SiO}_2$  из силикатной матрицы (что понижает pH раствора) и перехода в раствор ионов  $\text{Na}^+$ , повышающего pH на начальной стадии процесса.
3. Термообработка в окислительных условиях существенно изменяет характер взаимодействия базальтовых волокон с щелочным раствором за счёт перераспределения щелочных и щелочноземельных элементов в объеме стекла.

## *Список используемой литературы*

1. М. Сари, Дж. Лекселент. Армированные волокнами вяжущие композиционные материалы: вклад полиамидных волокон // Тр. междунар. науч.-техн. конф. “Современные технологии сухих смесей в строительстве” сборник докладов под общей редакцией Э. Л. Большакова. Петербургский государственный университет путей сообщения, 2001. С.48-61.
2. А. В. Парфенов. Ударная выносливость бетонов на основе стальной и синтетической фибры // Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.т.н.
3. Др. В. Ж. Ван-дер-Жос. Синтетическое 100% полиакрилонитрильное волокно RISEM для строительных материалов на основе цемента и гипса // 5-я Междунар. науч.-техн. конф. “Современные технологии сухих смесей в строительстве” сборник докладов под общей редакцией Э. Л. Большакова. Петербургский государственный университет путей сообщения, 2003 С.114-124.
4. Х. Батти, А. Принг. Минералогия для студентов под редакцией канд. геол.-мин. наук С.В. Соколова. // Москва "Мир" 2001 С. 305, С. 336, С.375.
5. Гришина И. Н. Горные породы. Применение в строительстве. - Н.Новгород: НГАСУ, 2002 – С.29
6. Батанова А.М., Граменицкий Е.Н., Земцов А.Н., и др. Состав и физико-химические свойства стекловидных волокон на основе базальта // Тр. междунар. науч.-практ. конф. “Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее”. Т. III. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2003. С. 243-248.
7. Котельникова А. А., Русаков В. С., Котельников А. Р. И др. Мессбауэровские исследования валентного и структурного состояний ионов железа в базальтовых волокнах // Тез. Докл. Ежегод. Семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ЕСЭМПГ-2003). М.: ГЕОХИ, 2003. С. 32-33.
8. Marion Friedrich, Anne Schulze, Georg Prosch, Cornelia Walter, Detlef Weikert, Nguyen M. Binh and Dietrich R.T. Zahn Investigation of Chemically Treated Basalt and Glass Fibres // Mikrochimica Acta 133, 171-174 (2000).
9. Jongsung Sim, Cheolwoo Park, Do Young Moon Characteristics of basalt fiber as a strengthening material for concrete structures // Science direct Compositers: Part B 36 (2005) 504-512
10. А. В. Кнотько, А. В. Гаршев, И. Б. Давыдова, В. И. Путляев, В. К. Иванов, Ю. Д. Третьяков. Химические процессы при термообработке базальтового волокна. Коррозия: материалы, защита, 2007, №3, стр. 37-42.