

添加剂对轻质菱苦土木丝板力学性能和吸湿性的影响

那 斌¹, 赵裕祥², 王志鹏^{1,2}, 王志强¹, 孙丹丹^{1,2}, 卢晓宁^{1*}

(1. 南京林业大学 木材工业学院, 江苏 南京 210037; 2. 宿迁市产品质量监督检验所, 江苏 宿迁 223800)

摘 要: 主要分析了不同添加剂及其添加量对轻质菱苦土木丝板力学性能和吸湿性的影响。结果表明: 在满足木丝板强度的条件下, No. 2 型添加剂能够较好改善木丝板的力学性能和吸湿性能; 同时 No. 2 型添加剂添加量为 2% 时木丝板的吸湿率最低, 对改善木丝板的吸湿性最好。

关键词: 菱苦土; 木丝板; 添加剂; 添加量; 微观分析

中图分类号: S781.2

文献标志码: A

文章编号: 1001-7461(2013)02-0168-05

Influences of Additives on Mechanical Property and Hygroscopicity of Low Density Magnesia-bonded Wood-wool Panel

NA Bin¹, ZHAO Yu-xiang², WANG Zhi-peng^{1,2}, WANG Zhi-qiang¹,
SUN Dan-dan^{1,2}, LU Xiao-ning^{1*}

(1. College of Wood Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing, Jiangsu 210037, China;

2. Product Quality Supervising and Inspecting Institute, Suqian, Jiangsu 223800, China)

Abstract: Influences of different additives and adding dosages on the mechanical property and hygroscopicity of wood-wool panel were examined. The results showed that the No. 2 additive could improve the mechanical property and hygroscopicity of the panel. The hygroscopic ratio was the lowest when 2% of No. 2 additive was added.

Key words: magnesia; wood-wool panel; additive; adding dosage; microstructure analysis

随着生活水平的提高以及环保意识的增强, 人们在建筑材料的选用上, 越来越注重集环保、绝热、吸音、装饰等多功能于一体的新型建筑材料^[1-2]的开发, 轻质菱苦土木丝板就是这样一种建筑材料, 它是以木丝作为增强材料、以菱苦土作为胶凝材料制成的无机胶合板材, 在工业和民用建筑中常用作吸音降噪和保温隔热材料^[3-4], 近年来, 中国在一些公共建筑中也多采用进口的轻质水泥木丝板作为装饰吸声材料^[5-6]。由于优良的物理力学性能^[7-8]和时尚的装饰外观, 人们对它的接受认可程度越来越大, 其应用范围越来越广。

菱苦土(即轻烧镁粉, 其主要成分是 MgO)由天然菱镁矿或天然白云石经高温煅烧后粉磨而成, 能

与 MgCl₂ 水化反应生成一种气硬性胶凝材料即氯氧镁水泥, 在使用过程中易出现吸湿返卤等现象, 其根本原因在于制品中存在过量的 MgCl₂, 因 MgCl₂ 具有极易吸湿的特性, 使硬化物表面有结露状水滴, 从而使木丝板存在返卤、耐水性差等问题^[9-10], 使其应用受到一定限制。很多学者都进行了氯氧镁水泥吸湿性改善的研究^[11-16], 通过加入不同的添加剂来改善吸湿性能, 并且取得了较为理想的效果。

通过研究复合型添加剂对木丝板的力学性能和吸湿性能的影响, 确定效果良好的添加剂, 并研究添加剂的添加量对木丝板性能的影响, 通过借助 XRD、SEM 微观手段来进行木丝板表面结构的分析, 从而选择最佳的添加剂添加量。

收稿日期: 2012-06-26 修回日期: 2012-10-08

基金项目: 国家自然科学基金(31070502); 江苏苏北科技发展计划(BC2012417); 江苏高校优势学科建设工程资助项目。

作者简介: 那斌, 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要研究方向: 木材科学与技术。E-mail: nabin8691@126.com

* 通信作者: 卢晓宁, 男, 博士, 博士生导师, 主要研究方向: 木材科学与技术。E-mail: luxiaoning@njfu.edu.cn

1 材料与方法

1.1 试验材料

菱苦土: 采用山东莱州宏大建材厂生产的菱苦土, 其中 MgO 含量为 60%; 氯化镁溶液: 用密度计配制相对密度为 1.26, 氯化镁含量为 27.77%; 木丝: 用面条机将厚度 1~2 mm 速生杨木碎单板裁成长度 200 mm, 宽度 2 mm, 厚度 1~2 mm 的木丝, 且含水率为 12% 左右; 添加剂: 滑石粉、铝粉、铁矾、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、乳白胶。

1.2 试验方法

1.2.1 试验材料计算 根据公式计算各材料的用量:

$$G = \frac{DV}{1 + 1/B + A + 0.2 + 0.3/B} \times \delta \tag{1}$$

$$P = \frac{DV}{B + 1 + BA + 0.2B + 0.3} \tag{2}$$

式中: G —灰量(g); P —木丝量(g); D —板绝干密度(g/cm^3); V —板体积(cm^3); A — MgCl_2 与 MgO 的重量比; B —灰木比; δ —损失系数(取 1.05 ~ 1.1); 0.2—(氯氧镁水泥)水泥水化时结晶水与水泥之比, 一般取 0.2。

1.2.2 工艺流程 本试验工艺流程为: 木丝制备, 拌料, 铺装, 压板, 养护和性能测试。

1.2.3 设计参数 设计工艺固定参数: 木丝板制备成 350 mm×350 mm×16 mm 规格。设计密度为 0.45 g/cm^3 , 采用蒸压压机制备, 蒸压温度为 140℃, 内部最大蒸汽压为 0.27 MPa, 蒸压时间 30 min, 蒸压养护 5 min, 后期养护 28 d, 氯化镁溶液相对密度 1.26。 MgCl_2 与 MgO 的摩尔比为 6, 灰木比为 2。

设计工艺参数变量: 添加剂、添加剂的添加量。

1.2.4 性能测试方法 力学性能测试: 试验按照国家标准 GB/T4897-1992 使用万能力学试验机进行性能测试。

吸水厚度膨胀率(TS)测定: 按照标准将 50 mm×50 mm 的试件垂直放入与环境相同温度的干净水中, 水面高出试样约 20 mm。经 24 h 后, 从水中取试样, 然后擦掉表面附着水, 分别记录浸水前后试件的厚度, 按下式计算膨胀率 TS(%):

$$TS = \frac{e_1 - e_0}{e_0} \times 100\% \tag{3}$$

式中: e_0 —试样浸水前平均厚度(mm); e_1 —试样浸水 24 h 后平均厚度(mm)。

吸湿性现象测试: 把试样放入干燥箱中, 在 85℃ 下干燥, 然后再放入温度为 20±2℃、相对湿度为 95% 以上的养护箱(底部盛水的玻璃干燥器, 密封)中, 通过称重测试各试样不同吸湿天数的吸湿增

重情况, 并观察试样表面吸湿性现象。计算吸湿率的公式:

$$W = \frac{G_1 - G_0}{G_0} \times 100\% \tag{4}$$

式中: G_1 —试件吸湿后的质量; G_0 —试件吸湿前的质量。

微观结构测试: 使用扫描电镜(SEM)和 X 衍射分析仪(XRD)对木丝板胶合界面进行微观分析。

2 结果与分析

2.1 添加复合添加剂的影响

采用 4 种添加剂进行研究, 其中, N0.1=滑石粉; N0.2=铁矾+铝粉+ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; N0.3=滑石粉+铝粉+铁矾+ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; N0.4=乳白胶。添加量为菱苦土质量的 1%。

由图 1 可知, N0.2 添加剂的吸湿厚度膨胀率最低, 而 N0.4 添加剂最高, 其次是 N0.1 和 N0.3 添加剂。N0.2 中的铁矾、铝粉和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 是复合型的抗水剂, 能和 MgCl_2 反应生成沉淀, 从而阻止水分的进入。N0.1 和 N0.4 中的滑石粉和乳白胶的加入^[17], 使活性 MgO 被包裹起来, 不能够与 MgCl_2 反应生成稳定的 5 相晶体保护膜阻止水分的深入, 从而影响吸湿厚度膨胀率。因此选择 N0.2 添加剂对改善木丝板的吸湿性有良好的效果。

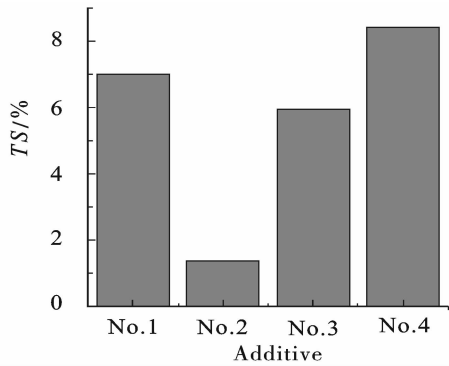


图 1 添加剂对木丝板吸湿厚度膨胀率的影响(24 h)

Fig. 1 Influence of additives on TS of magnesia-bonded wood-wool panel

由图 2 可知, N0.1 添加剂的 MOR 最大, N0.4 添加剂的 MOR 最低, N0.2 和 N0.3 添加剂的 MOR 相差不大。N0.1 中的滑石粉对板材的 MOR 有显著影响, 这是因为滑石粉的加入可起到阻塞毛细通道的作用, 减少游离 MgCl_2 吸收空气中水分的作用, 同时也起到粘结剂的作用, 这样对木丝板的静曲强度有很大的提高。而乳白胶的加入降低木丝板的静曲强度, 这是因为乳白胶的加入氯氧镁水泥体系的空隙率, 从而降低木丝板的密实性。N0.2 和 N0.3 添加剂的加入一定程度上提高了木丝板的静曲强

度,这是因为铁矾、铝粉和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 与 MgCl_2 反应生成沉淀,起到一定的粘结作用,提高了木丝板的静曲强度。

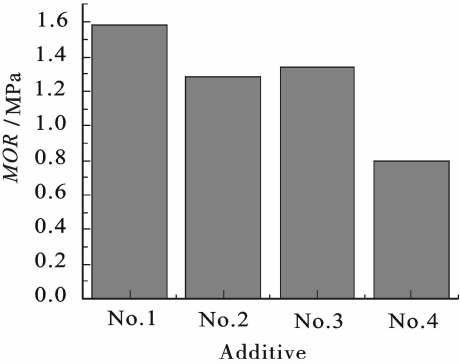


图 2 添加剂对木丝板静曲强度的影响

Fig. 2 Influence of additive on MOR of magnesia-bonded wood-wool panel

由图 3 可知, N0. 3 的吸湿率最低, N0. 1 的吸湿率最高, 其次是 N0. 4 的吸湿率。同时随着时间的增加, 吸湿率也在逐渐增加。N0. 2 的吸湿率与 N0. 3 的相差不大。这是因为滑石粉的加入可起到阻塞毛细通道的作用, 减少游离 MgCl_2 吸收空气中水分的作用, 同时铁矾、铝粉和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 抗水剂的加入很大程度上阻止了吸湿, 因此 N0. 3 和 N0. 2 复合添加剂对吸湿率的影响明显。

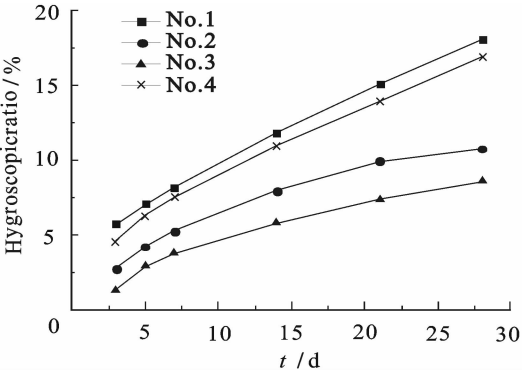


图 3 添加剂对木丝板吸湿率的影响

Fig. 3 Influence of additive on moisture rate of magnesia-bonded wood-wool panel

综上所述, 选择 N0. 2 复合添加剂对改善木丝板的吸湿性有很大效果。

2.2 添加剂添加量的影响

根据 2.1 研究, 采用 N0. 2 复合添加剂进行添加量的研究。

由图 4 可知, 木丝板吸水厚度膨胀率随着添加剂添加量的增加而增加。这可能是因为, 添加剂添加量的增加, 生成的大量的针状 5 相和 3 相的晶体, 这些 5 相没有完全转化成稳定的 5 相凝胶状, 遇到水就不稳定分解, 木丝板的厚度变化很大, 所以添加量为 1% 比较低。

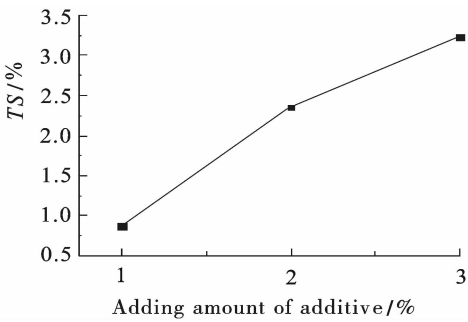


图 4 添加剂添加量对木丝板吸水厚度膨胀率的影响 (24h)

Fig. 4 Influence of adding dosage of additive on TS of magnesia-bonded wood-wool panel

由图 5 可知, 木丝板静曲强度随着添加剂添加量的增加先降低后增大 (原因可见 2.3 微观分析), 其中最低为添加剂添加量 2% (1.67 MPa), 最大为添加剂添加量 3% (2.84 MPa), 都能够满足木丝板的强度要求。

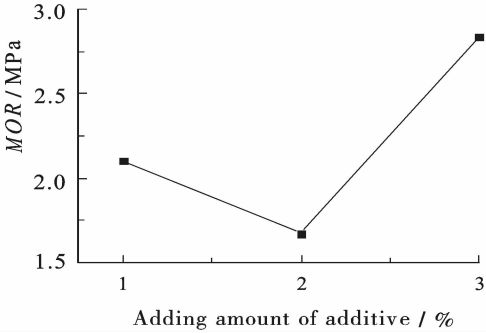


图 5 添加剂添加量对木丝板静曲强度的影响

Fig. 5 Influence of adding dosage of additive on MOR of magnesia-bonded wood-wool panel

由图 6 可知, 木丝板的吸湿率随着时间的增加而增大, 同时添加剂添加量为 1% 时, 木丝板的吸湿率增加的幅度较大, 而添加量为 2%, 3% 时木丝板的吸湿率增加的幅度较低, 其中添加量为 2% 时为最低。研究表明, 添加剂的添加主要是抑制木丝板中氯离子的溶出, 而氯离子是影响木丝板吸湿性差

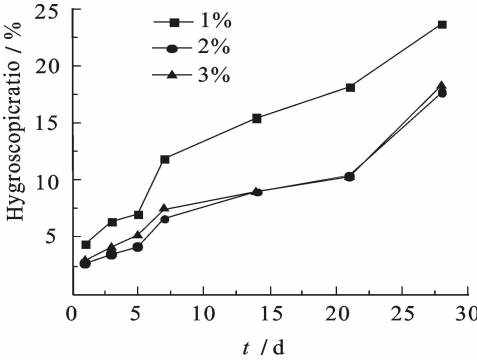


图 6 添加剂添加量对木丝板吸湿率的影响

Fig. 6 Influence of adding dosage of additive on moisture rate of magnesia-bonded wood-wool panel

的主要原因。添加剂中磷酸根能与菱苦土中的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgCl_2 等反应生成难溶解的晶相(如 $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$)及凝胶相^[18], 覆盖于介稳态的 5 相或 3 相的表面, 防止它们遇水分解并溶出; 同时, 磷酸根可调节水化晶相的结晶速度与结晶形态, 使得水化产物中短棒状 5 相与 5·1·8 凝胶占多数, 结晶接触点数量大为减少, 降低了体系的孔隙率^[16], 减少毛细孔对水的扩散作用和氯离子溶出的通道, 这也防止试件吸潮返卤的发生。当磷酸根掺量过大(超过 1%), 水化产物中叶片状的 5 相增多, 晶相的结晶接触点数量增多, 由于结晶接触点在水中溶解度较大, 故氯离子溶出率也随着增大^[16,19]。铁矾能够在 $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 的三元胶凝体系 中发生水解, 生成絮状的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 凝胶。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 填充在氯氧镁水泥内部的孔隙, 增加水泥硬化体的密实性, 防止

氯离子溶出; 铁矾添加量越大, 生成的凝胶越多, 其填充效果也越显著, 氯离子溶出率就越小, 发生返卤的可能性也随之减小^[20]。因此选择添加剂添加量为 2% 和 3%, 木丝板的吸湿率都较低。

综上所述, 通过对木丝板的吸水厚度膨胀率、吸湿率和强度综合考虑, 添加剂添加量为 2% 最佳。

2.3 微观分析

为了进一步分析添加剂添加量对木丝板的吸湿性改善效果, 下面主要对其微观结构进行分析。

图 7 和图 8 分别是不同添加剂添加量的 SEM 和 XRD 图谱。由图 8 可知, 添加剂添加量为 1% 时, XRD 主要成分为 MgO (方镁石)、 MgCO_3 (菱镁矿)、 $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (滑石)、5 相、Al 和少量的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

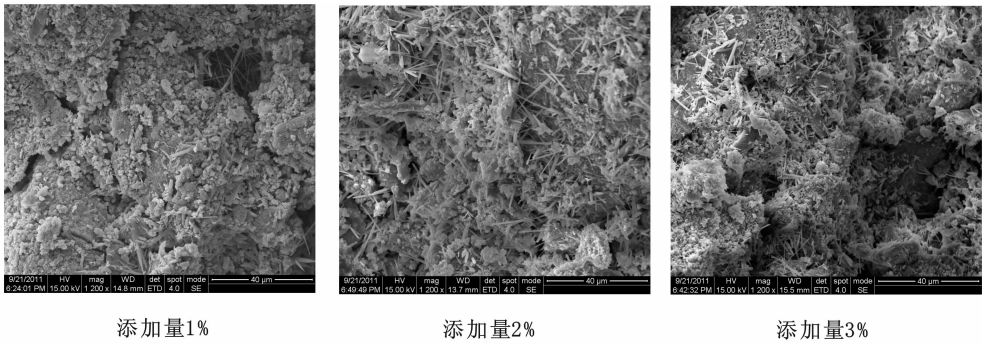
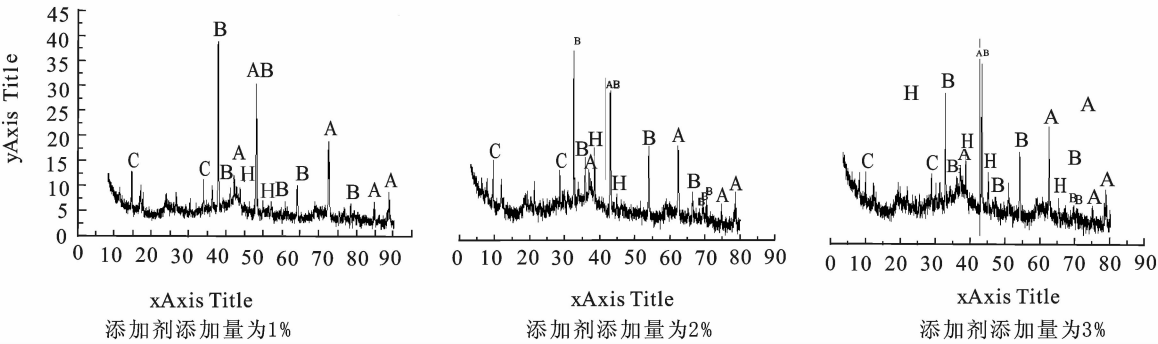


图 7 不同添加剂添加量的 SEM 图谱(X1200)

Fig. 7 SEM micrographs of the panels made by adding different dosages of additive(X1200)



注: A— MgO (方镁石) B— MgCO_3 (菱镁矿) C— $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (滑石) E—5 相 F— $\text{Mg}(\text{OH})_2$ H—Al。

图 8 不同添加剂添加量的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD spectrum of the panels made by adding different dosages of additive

由图 7 可知, 生成的 5 相多为短棒状和凝胶状, 有少量的针片状, 这时晶体接触点数量较少, 因而提高了木丝板的稳定性。但同时木丝板表面还没有形成较好的致密胶合结构, 且表面有大的断裂因此影响了木丝板的吸湿性, 使之容易吸湿。同时也一定程度降低了木丝板的强度; 当添加剂添加量为 2%~3% 时, 由 XRD 图谱可知, XRD 主要成分为 MgO (方镁石)、 MgCO_3 (菱镁矿)、

$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (滑石)、5 相、Al 和少量的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。这时由于添加剂含量增加, 5 相生成的也相对较多, 由 SEM 图谱可以发现, 这时短棒状和凝胶状的 5 相数量减少, 叶片状的 5 相增多, 晶体的接触点数量增多, 这样在水中的溶解度也增大, 因此抗水性降低。添加剂的增多, 使多余的 MgCl_2 发生反应生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 一定程度降低 MgCl_2 浓度, 改善了木丝板的吸湿性。对比添加剂添加量 2% 和 3% 的 SEM

图谱发现,添加量为 2%的图谱中结构比较疏松,针片状 5 相容易挤压、扭曲、弯曲变形,因此这样降低了木丝板的强度。而添加量为 3%的图谱中,针片状能够和其他物质凝胶在一起形成紧密的结构,这样不容易发生变形,从而提高了木丝板的强度。

综上所述,从微观结构分析,为了较好地改善木丝板的吸湿性,应该选择添加剂添加量为 2%最佳。

3 结论

通过选择合适的添加剂及确定最佳的添加剂添加量,可以改善木丝板的物理力学性能和吸湿性能。

选用 N0. 2 复合型添加剂(铁矾+铝粉+ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)。N0. 2 和 N0. 3 复合型添加剂都对木丝板的强度和吸湿率有明显的影响,但是 N0. 2 型添加剂的吸湿厚度膨胀率明显比 N0. 3 型的低,仅为 1. 41%。因此采用 N0. 2 型复合添加剂。

选择 N0. 2 型添加剂的添加量为 2%最佳。在满足木丝板强度的条件下,添加剂添加量 2%对木丝板的吸湿率最低,对改善木丝板的吸湿性最好。微观结构分析结果也验证了此结论。

参考文献:

[1] 中国建筑材料科学研究院. 绿色建材与建材绿色化[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.

[2] 姜继圣, 罗玉萍, 兰翔. 新型建筑绝热、吸声材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.

[3] 张书香, 隋同波, 王惠忠. 化学建材生产及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.

[4] 杨生茂. 建筑保温、吸声材料[M]. 北京: 中国计划出版社, 1999.

[5] 宫安. 水泥木粒复合材料的发展概述[J]. 辽宁建材, 2006(3): 33-37.

[6] 涂平涛. 水泥木丝板及其生产技术[J]. 林产工业, 2007, 34(2): 34-37.

TU P T. Cement excelsior board and its manufacture technology[J]. China Forest Products Industry, 2007, 34(2): 34-37.

[7] ASHORI A, TABARSA T, AZIZI K, *et al.* Wood-wool cement board using mixture of eucalypt and poplar[J]. Industrial

Crops and Products 34(1):1146-1149.

[8] ASHORI A, TABARSA T, SEPAHVAND S. Cement-bonded composite boards made from poplar strands[J]. Construction and Building Materials, 2012, 26(1): 131-134.

[9] 王惠忠, 徐谦, 张明贞. 菱镁制品减少返卤提高耐水性的探讨[J]. 山东建材, 1994(5): 14-15.

[10] 陈献梅, 曹健, 刘杨军. 对解决菱镁材料耐水性差等问题途径的探讨[J]. 湖南化工, 1996, 26(3): 34-37.

[11] 金育辉, 肖力光, 赵彦迪. 外加剂对氯氧镁水泥抗水性能的影响[J]. 吉林建材, 2000(2): 11-13.

[12] 夏树屏, 王继顺, 黄继芬, 等. 添加剂对提高氯氧镁水泥耐水性的研究[J]. 海湖盐与化工, 1994, 23(6): 18-22.

[13] 季允松, 武忠仁, 张福珍. 添加剂对新型抗水镁水泥显微结构和性能的影响[J]. 无机材料学报, 1995, 10(2): 241-247.

JI Y S, WU Z R, ZHANG F Z. Influence of the additive on the microstructure and performance of the nNew water-resisting magnesium cement[J]. Journal of Inorganic Materials, 1995, 10(2): 241-247. (in Chinese)

[14] 余红发. 掺外加剂氯氧镁水泥的显微结构和性能[J]. 新型建筑材料, 1995(4): 38-41.

[15] 姜洪义, 陈常明. 外加剂对镁水泥氯离子溶出率的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2010, 32(18): 37-40.

JIANG H Y, CHEN C M. Influence of admixtures on the dissolution rate of chloride Ion in magnesia cement[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2010, 32(18): 37-40. (in Chinese)

[16] 肖力光, 刘艳平, 赵彦迪, 等. 磷酸对氯氧镁水泥性能的影响[J]. 吉林建筑工程学院学报, 2000, 17(2): 37-40.

XIAO L G, LIU Y P, ZHAO Y D, *et al.* Effect of phosphoric acid on the properties of magnesium oxychloride cement[J]. Journal of Jilin Architectural and Civil Engineering Institute, 2000, 17(2): 37-40. (in Chinese)

[17] 傅剑波. 改性氯氧镁水泥性能的若干影响因素及其改性机理初探[D]. 汕头: 汕头大学, 2005.

[18] DENG D H. The mechanism for soluble phosphates to improve the water resistance of magnesium oxychloride cement[J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(9): 1311-1317.

[19] CHAU C K, JAMES C. Influences of fly ash on magnesium oxychloride mortar[J]. Cement and Concrete Composites, 2009, 31(4): 250-254.

[20] 余红发. 氯氧镁水泥及其应用[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 1992.