

焊接时间和氯化铜处理对木榫焊接性能的影响机制

朱旭东^{1,2}, 薛莹莹¹, 张苏俊¹, 沈杰¹, 高颖^{2*}

(1. 扬州工业职业技术学院, 江苏 扬州 225100; 2. 北京林业大学, 北京 100083)

摘 要:选取国产落叶松作为木榫旋转焊接基材,采用氯化铜浸渍桦木木榫,分析焊接时间和氯化铜处理对焊接性能的影响机制。结果表明:1)未处理试验组焊接时间 3 s 的试件抗拉拔力平均值分别高于 5 s 和 7 s 试件 28.33%、87.12%;氯化铜浸渍处理试验组焊接时间 3 s 的试件抗拉拔力平均值分别高于 5 s 和 7 s 试件 61.06%、130.49%;同样的焊接时间条件下,氯化铜浸渍处理试验组焊接时间 3 s 比未处理试验组高 68.28%,焊接时间 5 s 高 34.08%,焊接时间 7 s 高 36.62%。2)未处理试验组不同焊接时间界面最高温度和深度之间均符合线性关系,氯化铜浸渍处理试验组焊接界面最高温度低于未处理焊接界面。3)采用 FTIR 对未处理木榫与界面、氯化铜浸渍处理木榫与界面的对比分析,发现桦木圆棒榫在经过氯化铜浸渍处理后可能发生了半纤维素和纤维素的酸水解,半纤维素、无定型物质等在焊接过程中均发生了热解,同时有大量物质氧化形成 C—O 和 C=O,随着焊接时间的延长,木材组分的热解程度增加。木榫旋转焊接的机理是焊接过程中半纤维素和无定型物质热解熔融并包覆纤维形成焊接界面层。氯化铜浸渍处理的增强机制为氯化铜浸渍处理可能引起半纤维素和纤维素的酸水解,促进焊接过程中木材组分的解聚、热解形成熔融物质。

关键词:焊接时间;氯化铜处理;旋转焊接;抗拉拔力;焊接机制;木榫焊接

中图分类号:S781.65 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-7461(2019)05-0231-09

Influence Mechanisms of Welding Time and CuCl₂ Treatment on the Weldability of Dowels

ZHU Xu-dong^{1,2}, XUE Ying-ying¹, ZHANG Su-jun¹, SHEN Jie¹, GAO Ying^{2*}

(1. Yangzhou Polytechnic Institute, Yangzhou 225100, Jiangsu, China; 2. Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: In this paper, welded specimens were manufactured by rotation welding with *Betula* wood dowel and *Larch* substrate. Wood dowels were pretreated by immersing in CuCl₂ solution. The influence mechanisms of welding time and CuCl₂ treatment on the weldabilities of the dowels were studied. The results showed that 1) the pullout resistance of the untreated woods with welding time 3 s was 28.33% and 87.12% higher than that those with welding time 5 s and 7 s, respectively. For the CuCl₂ treated groups, the pullout resistance of welding time 3 s was 61.06% and 130.49% higher than those of welding time 5 s and 7 s, respectively. Under the same welding time 3 s, 5 s and 7 s, the pullout resistance of CuCl₂ treated groups was 68.28%, 34.08% and 36.62% higher than those of untreated groups, respectively. 2) The linear relationship existed between the highest temperature of the welding interface and depth for untreated groups. The highest temperatures of welding interface for CuCl₂ treated groups were lower than those of untreated groups. 3) The analyses of chemical groups for wood dowel and welding interface conducted by

收稿日期:2018-10-16 修回日期:2019-01-03

基金项目:国家自然科学基金(31901252);江苏省基础 research 计划(自然科学基金)青年基金;木梁/柱无胶旋转摩擦焊接受力机理及设计理论研究(BK20180276);江苏省高等学校自然科学研究面上项目:旋转焊接竹/木屋架受力机理及其设计理论研究(18KJB220012)。

作者简介:朱旭东,男,博士,讲师,研究方向:木质工程复合材料。E-mail:zhuxudong5008@163.com

* 通信作者:高颖,女,博士,副教授,研究方向:木质复合工程材料。E-mail:gaoying@bjfu.edu.cn

FTIR indicated that acid hydrolysis of hemicellulose and cellulose of wood dowel might occur after the immersing process. The pyrolysis of hemicellulose and amorphous substance might also occur during the welding process, with the formation of C—O and C=O oxygen-containing materials. With the extending of welding time, the degree of pyrolysis of wood components increased. The mechanism of wood dowels welded into substrates was that fiber was covered by the molten materials of pyrolysed hemicellulose and amorphous materials in the welding interface during the welding process. The enhancement mechanism of wood dowel treated with CuCl₂ was that acid hydrolysis of hemicellulose and cellulose of wood dowel might occur during immersion which may promote the formation of molten materials by the depolymerization and pyrolysis of wood constituents.

Key words: welding time; CuCl₂ treatment; rotation welding; pullout resistance; welding mechanism; the Weldability of dowels

纤维素、半纤维素、木质素和抽提物是木材的主要组成成分,其中纤维素的热稳定性较好,半纤维素、木质素和抽提物具有热塑性。通过摩擦作用产生的大量热量能够引起木质素和半纤维素等发生软化、融合。木棒旋转焊接技术利用木材组分热塑性的特征,在外力作用下,通过高速旋转摩擦,将圆棒棒插入基材预钻孔中。由于摩擦产生较多热量,促使圆棒棒表面木材组分发生热解熔融,从而在圆棒棒和基材孔壁之间形成接合力^[1]。

随着圆棒棒插入速度的减慢,焊接时间随之而延长,圆棒棒与基材孔壁之间的摩擦加剧,圆棒棒损耗增加,产生更多的黑色熔融物质, B. Belleville *et al*^[2]发现不同的树种具有不同的最佳焊接插入速度,枫木的最佳插入速度为 25 mm·s⁻¹,而桦木则是 16.7 mm·s⁻¹,且与 25 mm·s⁻¹ 未见显著差异,但是桦木在转速 1 000 r·min⁻¹和插入速度 25 mm·s⁻¹时未能成功制备试件,在转速 2 500 r·min⁻¹和插入速度 12.5 mm·s⁻¹时则会产生大量的炭化和烟尘,导致焊接试件界面层接合力较差,说明焊接时间变化引起的焊接过程不同,对焊接试件的抗拉拔力有较大的影响。

A. Zoulalian *et al*^[3]通过其推导的公式计算出欧洲山毛榉圆棒棒旋转焊接的最优工艺是焊接界面达到 183℃,同时发现欧洲山毛榉焊接界面温度 183℃时可以获得较优异的抗拉拔力。而 G. Rodriguez *et al*^[4]发现桦木和枫木的界面最高温度均超过 300℃。B. Belleville *et al*^[2]发现糖枫木和黄桦木分别在焊接界面温度为 244.1℃和 282.6℃时可以获得较优异的抗拉拔力,上述研究说明焊接界面温度受树种等因素的影响,本研究采用桦木圆棒棒和落叶松基材为对象,焊接转速为 2 400 r·min⁻¹,对其焊接界面温度进行监测,可以掌握焊接过程不同对界面温度的影响。

在焊接界面温度的作用下,木材组分发生的热

解行为可认为是在有氧参与的条件下发生的木材非挥发性组分转变为挥发性混合物的过程^[5]。木材中首先受热影响的是半纤维素,尤其是阔叶材中的五碳糖戊聚糖,也包括六碳糖己聚糖,一般在 100℃左右就开始解聚,主要热解温度范围是 220℃~315℃。可以明确的是含氧乙酰基在半纤维素热解过程中具有重要作用,其可以产生乙酸进而进一步催化半纤维素的热解。半纤维素可以解聚为低聚糖和单糖,并进一步通过脱水形成糠醛和 5-羟甲基糠醛。纤维素由于其高度的结晶化具有最稳定的热性能,但是非结晶区的纤维素和半纤维素相当, D. Fengel *et al*^[6]证实纤维素在 225℃即发生解聚反应,且结晶区纤维素一般也在 300℃~340℃即发生热解。纤维素热解的产物为左旋葡萄糖和呋喃以及衍生物。木质素受热影响的范围较宽,一般在 50℃~200℃就会产生吸热反应,且在 200℃以上时就会发生软化并释放热量^[5]。有学者研究,枫木和桦木旋转焊接界面的最高温度可以达到 300℃左右,在这个温度条件下,一些无定型物质会发生热解,尤其是木质素和半纤维素,也有一些少量的非结晶区纤维素^[2,4]。Y. Sun *et al*^[5]分析发现焊接过程改变了无定型多糖类物质的结构,形成了糠醛及其衍生物,从而提高了界面材料中的 C=O 含量,并且发现木质素-多糖类复合物含量增加,但是未见明显木质素单元缩合反应发生^[5,7]。

通过对圆棒棒焊接强度的分析,发现其能达到乳白胶的连接强度,但是不及结构用胶粘剂,所以学者针对焊接强度的增强方法开展大量研究。降低预钻孔直径能够提高圆棒棒和预钻孔之间的摩擦力,促进焊接界面在高温下熔融,一般 0.8 倍的圆棒棒直径作为预钻孔直径能够获得较好的焊接强度;较低含水率的圆棒棒在焊接之后将产生吸水膨胀,提高焊接界面之间的挤压力;非垂直焊接圆棒棒可以增加焊接表面积,并在抗拉拔过程中圆棒棒可以承

受部分抗剪力,提升焊接粘合强度^[8,9]。

上述方法均为物理处理方法,相关学者也研究了化学药剂预处理对焊接粘合强度的影响。采用乙烯乙二醇溶液浸没处理圆棒棒,发现降低圆棒棒表面组分玻璃态转变温度未能提高焊接粘合强度,其原因是乙二醇作为一种增塑剂未能够充分软化圆棒棒,其中含有的大量水分在焊接过程初期即蒸发,反而由于液体的存在,导致圆棒棒和基材内孔壁的摩擦减小,焊接不充分^[9]。也有学者发现柠檬酸溶液处理焊接节点、添加木质素和木材抽提物均能明显提高焊接强度和耐水性能^[10-13]。

氯化铜常用作电镀添加剂、氧化剂、照相制版等,化学稳定性较好,其水溶液呈弱酸性。本研究在前期研究中采用盐酸、氯化铁和氯化铜等酸性溶液浸渍处理桦木圆棒棒,发现采用氯化铜酸性溶液对圆棒棒浸渍处理 7 d,获得较好的焊接粘合强度^[7],但是木棒自身的强度下降超过 50%,所以本研究采用氯化铜浸渍处理 10 mm 直径桦木圆棒棒 30 min,没有对桦木圆棒棒造成强度的大幅度下降。落叶松基材和桦木圆棒棒,2 种树种材质硬度均较大,采用氯化铜溶液酸腐蚀桦木圆棒棒表面,使得表面产生软化,促进焊接过程中产生更多的熔融物质,提高焊接强度,并探究增强原因及机理。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验用基材选用东北落叶松(*Larix gmelinii*),密度 680 kg·m⁻³,其规格尺寸 50 mm×40 mm×60 mm(长×宽×高),调节含水率至 12%。试验用木棒采用桦木(*Betula* sp.)树种,密度 557 kg·m⁻³,直径 10 mm,长度 100 mm,数量 240 根。根据预试验结果,木棒在 63℃ 条件下烘干至含水率 2%,未出现大量的翘曲、开裂等现象,木棒能保持较好的状态,抗拉力为 4 864 N。将其中 120 根木棒在 0.1 mol·L⁻¹ 氯化铜溶液中浸渍 30 min 后取出,并将其再次烘干至 2% 含水率,抗拉力为 4791N。

在落叶松基材弦切面采用 PROXXON-TBH 型台式钻床开设孔径为 8 mm、深度为 30 mm 的预钻孔。焊接转速为 2 400 r·min⁻¹^[14-15],焊接时间分别为 3、5 s 和 7 s^[2,16],焊接深度为 30 mm。试样制备信息见表 1,120 根未进行氯化铜浸渍处理的木棒焊接试件作为未处理试验组,其中 30 根作为测试木棒抗拉力的试件。另外 120 根进行氯化铜浸渍处理的木棒焊接试件作为氯化铜浸渍处理试验组,其中 30 根作为测试氯化铜浸渍后木棒抗拉力的试件。所有试件焊接完成后调节含水率至 12%。

1.2 试验方法

1.2.1 焊接界面温度检测 温度采集仪型号为 XSLC-08M2V0,K 型热电偶传感器直径为 0.96 mm、响应时间为 0.5 s。在落叶松基材上沿着焊接方向(图 1),在两侧垂直于预钻孔处各开设 3 个直径为 1.5 mm 的测温孔,一侧深度为 5、15 mm 和 23 mm,另一侧深度为 10、20 mm 和 28 mm,用于布置 K 型热电偶传感器,由于焊接深度为 30 mm,当圆棒棒焊接插入至 30 mm 处时立即停止旋转摩擦,所以布置在 30 mm 处的热电偶将无法准确检测摩擦温度而是上部传至底部的温度,所以将最下部 2 个测温点分别分布在 23 mm 和 28 mm 处。

表 1 试样制备信息

Table 1 The preparation information of samples			
实验组	焊接时间/s	氯化铜浸渍处理	数量/件
A	3	否	30
B	5	否	30
C	7	否	30
D	3	是	30
E	5	是	30
F	7	是	30

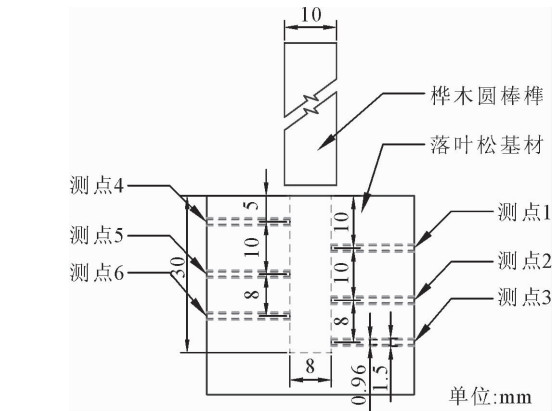


图 1 温度监测测点布置示意

Fig. 1 Technical drawing of test points for monitoring temperature

1.2.2 力学性能检测 参照国家标准 GB/T 14018-2009《木材握钉力试验方法》,采用万能力学试验机 MMW-50 测定木棒旋转焊接节点抗拉拔强度。木棒穿过下端带有孔的 U 字型固定装置并使基材贴于下表面,上端夹持装置将木棒夹紧,夹持长度约 40 mm(图 2)。测试加载速度为 2.5 mm·min⁻¹^[4],直至试件被完全破坏。

1.2.3 Weibull 分布 采用木材进行焊接工艺处理时,焊接界面层作为新产生的复合材料层,界面层材料分布不均匀性同样可以影响节点强度,焊接试件的力位移曲线呈现较明显的脆性破坏,所以 Weibull 模型可以应用于木材焊接领域,且张海洋^[17]采用 Weibull 分布对毛竹的线性摩擦性能进

行分析,发现其能很好的统计分析强度分布情况和分散性。本研究采用 3 参数 Weibull 分布,其中形状参数值越大,数据分散性越小,材料的均匀性越好,可靠性越高。尺度参数不影响分布的形状。而位置参数较为复杂,在本研究范围内,焊接界面存在缺陷和不连续性,且断裂模式为脆性断裂,所以假设位置参数为 0,即认为抗拉拔力为 0 的情况是存在的,但是几率很小,无限接近于 0。

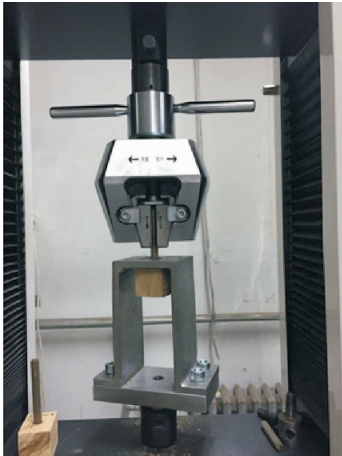


图 2 抗拉拔测试装置
Fig. 2 Pullout test equipment

1. 2. 4 傅里叶红外测试 (FTIR) 采用 Nicolet 6700 对 8 组样品进行 FTIR 测试,分别为未处理木樺、氯化铜处理木樺和 A~F 焊接界面,测试范围为 4 000~600 cm^{-1} 。每组样品均选自对应的所有成功制备试件的研磨粉末并混合均匀,样品量为 1 mg。采用 Origin Pro 10.1 软件对红外光谱在 785、1 816 cm^{-1} 和 3 700 cm^{-1} 处进行基线矫正。并采用 1 036 cm^{-1} 对红外光谱进行标准化处理^[15,18-20]。

2 结果与分析

2.1 焊接时间和木樺氯化铜浸渍处理对旋转焊接力学性能的影响

表 2 为不同焊接时间的未处理试验组和氯化铜浸渍处理试验组焊接试件的抗拉拔力分析结果。对于未处理试验组 A、B 和 C,从表中可见焊接时间 3 s 试验组 A 的试件抗拉拔力最大,分别比 B 和 C 组高出 28. 33%和 87. 12%。焊接过程中未见 A 组试件有大量黑色熔融物质溢出,而随着焊接时间的延长, B 和 C 组均有图 3 的黑色熔融物质从桦木圆棒樺和落叶松基材孔内壁之间溢出,呈现丝条和粉末状,同时有大量烟尘和明显的焦糊味产生。在抗拉拔测试过程中,发现 C 组试件木樺焊接部分形状改变较大,焊接界面有大量的裂缝产生,导致 C 组试件的抗拉拔力差异较大。对于氯化铜浸渍处理试验组

D、E 和 F,从表中可见焊接时间 3 s 试验组的试件抗拉拔力最大,分别比焊接时间 5 s 和 7 s 试验组高出 61. 06%和 130. 49%,说明对于氯化铜浸渍处理试验组,和未处理试验组一样,随着焊接时间延长抗拉拔力也呈现下降趋势。图 3 中 D、E 和 F 3 个焊接试验组试件在焊接过程中均见黑色熔融物质溢出,且随着焊接时间的增加,熔融物质和烟尘的产生量也增加。D 组黑色熔融物质溢出较少,呈现连续片条状,而 E 组黑色熔融物质明显溢出较多,片条状黑色物质包覆外露圆棒樺达到 8 mm,F 组则明显和 D、E 组不同,大量黑色熔融物质溢出,且呈现丝条和片状的混合状态,以丝条状偏多。

将表 2 中氯化铜浸渍处理实验组的抗拉拔力和未处理试验组进行比较,同样的焊接时间条件下,D 组比 A 组高出 68. 28%,E 组比 B 组高出 34. 08%, F 组比 C 组高出 36. 62%,说明氯化铜浸渍处理能够有效提高焊接时间的抗拉拔力,且 A 组增量最大。根据数据分析发现 A 组的抗拉拔力 4 695 N 基本达到桦木圆棒樺自身的抗拉力 4 791 N,且破坏发生在桦木圆棒樺表面,在测试过程中也发现有部分试件由于桦木圆棒樺自身抗拉力不足引起断裂,这部分试件的抗拉拔力未计入有效数据中。

表 2 不同焊接时间的未处理试验组和氯化铜浸渍处理实验组焊接试件的抗拉拔力

Table 2 The pullout resistance of the untreated and CuCl ₂ treated welding specimens with different welding times				
实验组	平均值/N	最大值/N	最小值/N	变异系数/%
A	2 790	3 602	2 072	15. 92
B	2 174	3 024	1 056	25. 45
C	1 491	2 434	722	34. 15
D	4 695	6 094	3 006	15. 21
E	2 915	3 836	1 584	24. 34
F	2 037	2 614	1 208	21. 01

将 3 个未处理试验组焊接试件剖开之后发现焊接界面层稍有差异,A 组焊接界面形态,焊接界面层黑色胶线较细,但是未见明显裂纹。B 组焊接界面层黑色胶线明显粗于焊接时间 3 s 试件,同时焊接过程中还有图 3 中的黑色熔融物质溢出,可能是桦木圆棒樺与落叶松基材内壁之间发生较多的摩擦损耗,产生了较多的黑色熔融物质。C 组焊接界面层黑色胶线和 5 s 试验组相当,但是有裂纹产生,降低了抗拉拔力。通过测量 3 个试验组拔出的圆棒樺的上部和中部直径,发现上部直径相当,而中部直径差异明显,A 组的试件中部直径最大,随着焊接时间延长,中部直径呈现下降趋势,可能是焊接过程中桦木圆棒樺与落叶松基材孔内壁之间的摩擦耗损增大,虽然产生了大量的熔融物质,但是也从焊接界面层处溢出较多。焊

接时间延长抗拉拔力下降的原因可能是桦木圆棒棒和落叶松基材孔内壁之间熔融物质填充不足,也可能是焊接界面层的过度热解。

将 3 个氯化铜浸渍处理试验组焊接试件剖开之后发现焊接界面层也稍有差异,D 组可见界面层黑色熔融物质形成的胶线较细,且在深度 25 mm 处左右出现桦木圆棒棒突然变细的现象,与 A 组相比,中部直径明显比较大,深度 25 mm 之后相当,且 2 个实验组的胶线均较细。E 和 F 2 组试件均在深度 15~20 mm 发生了直径变细现象,和未处理实验组相当。

图 4 为不同焊接时间 Weibull 分布回归分析求取形状参数和尺度参数,通过 Origin 10 软件的回归分析,6 个试验组的线性拟合均 > 95%,说明 Weibull 分布能够很好地应用于不同焊接时间抗拉

拔力的分析。通过对图 4 中拟合直线斜率和截距的计算,得到表 3 中所示的形状参数和尺度参数。从形状参数的数值可见 D 组数据可靠性最高,C 组数据可靠性最差,与表 1 中的变异系数结论一致,也说明了裂纹出现对 C 组抗拉拔力差异性有重要影响。

图 5 为 6 个试验组的 Weibull 概率密度分布。可计算出表 3 所示的可靠度 95% 抗拉拔力,可见焊接时间 3 s 的试验组可靠度 95% 抗拉拔力均明显优于焊接时间 5 s 和 7 s 试验组。由图 5 分析可见,A 组和 D 组左侧小值明显右移,且曲线形态明显右偏,提高了 A 组的可靠度 95% 抗拉拔力。B、E 和 F 组呈现中间高两边低的对称正态分布形态,而 C 组右侧大值明显左移,且曲线形态明显左偏,导致 C 组的可靠度 95% 抗拉拔力明显 < 其他试验组。

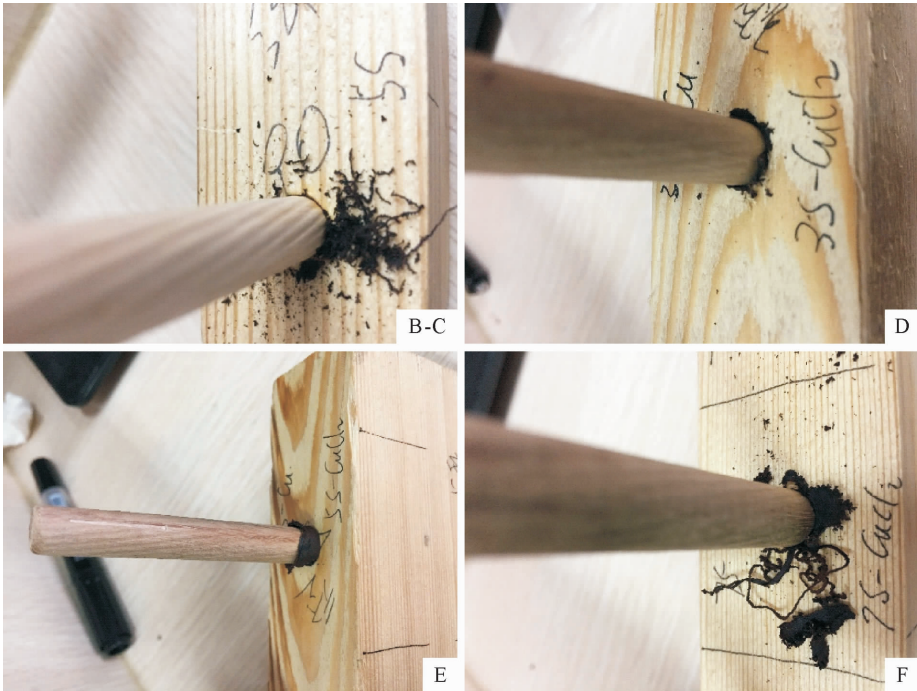


图 3 试验组 B 和 C
Fig. 3 Group B and C

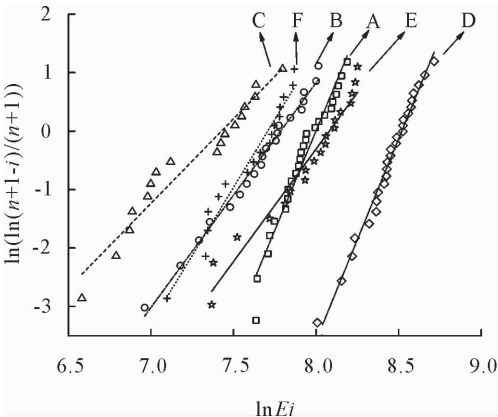


图 4 不同焊接时间 Weibull 分布回归检验
Fig. 4 Regression inspection of Weibull distribution with different welded time

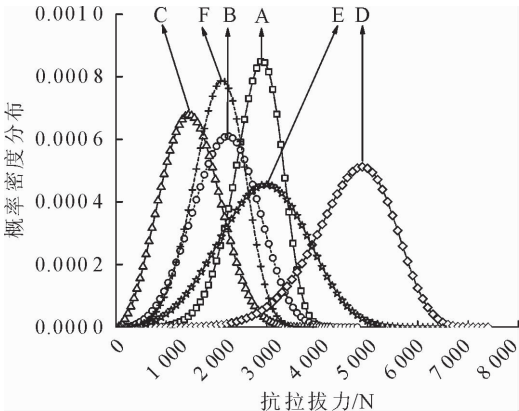


图 5 不同焊接时间 Weibull 概率密度分布
Fig. 5 Weibull probability density distribution of different welding time

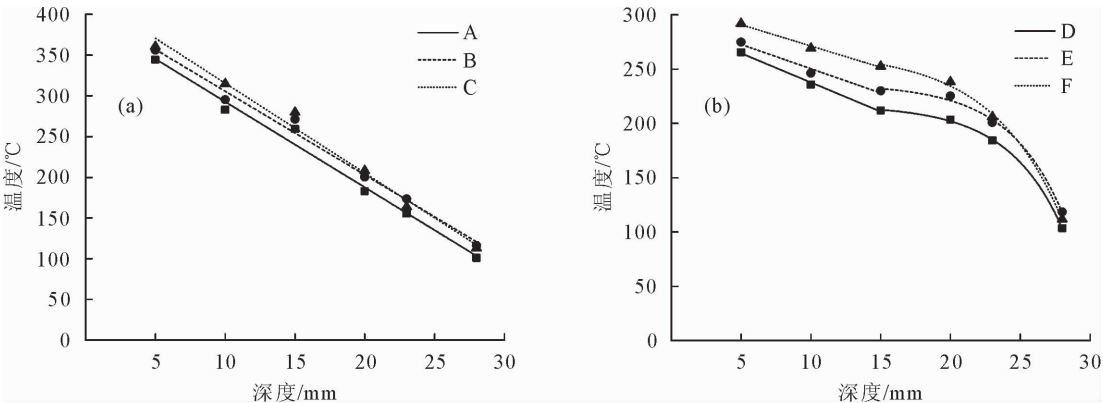
表 3 不同试验组的参数 α 、 β 和可靠度 95% 抗拉拔力
Table 3 Parameter α , β and 95% reliability of pullout resistance of different groups

试验组	A	B	C	D	E	F
α	6.806 1	3.842 2	2.894 9	6.901 3	3.848 1	4.650 1
β	2 979.29	2 405.19	1 681.67	5 011.09	3 229.53	2 225.14
可靠度 95% 抗拉拔力/N	1 926	1 110	603	3 259	1 493	1 175

2.2 焊接时间和氯化铜浸渍处理对焊接界面最高温度的影响

从表 4 和图 6(a) 可见 A、B 和 C 组的各测点温度变化趋势相当, 但是 C 组在深度 23 mm 和 28 mm 处与其他 2 组具有明显差异, 介于 A 和 B 组之间。A 组的焊接界面层各深度的最高温度均 < 其他, 可能是焊接过程中摩擦时间相对较短, 产生的热量相对较少。B 组的焊接界面层黑色熔融物质明显多于 A 组,

且焊接过程中有图 3 的黑色熔融物质从桦木圆棒棒和落叶松基材孔壁之间向外溢出, 可能是 B 组摩擦时间延长, 产生的热量相对较多, 产生的熔融物质也较多, 但是 C 组摩擦时间进一步增加, 溢出的熔融物质也更多, 导致焊接界面层未有足够的熔融物质填充, 引起开裂现象, 也使得 23 mm 和 28 mm 2 处温度不及 B 组, 但可能仍然有少量的熔融物质流入此 2 处, 所以温度依然 > A 组。



(a) 未处理组; (b) 氯化铜浸渍处理组。

图 6 各测点最高温度线性拟合

Fig. 6 Linear regression analyses of the highest temperature with each test point

表 4 未处理试验组和氯化铜浸渍试验组
各测点的最高温度

Table 4 The highest temperature with each point for untreated and CuCl₂ treated groups

实验组	最高温度/℃					
	5	10	15	20	23	28
A	344.0	282.9	259.2	182.8	155.6	100.9
B	356.1	295.1	271.1	200.3	173.4	116.2
C	360.7	314.9	279.1	208.3	163.7	113.1
D	265.6	235.8	211.9	203.6	184.2	103.6
E	274.8	246.3	230.1	225.3	200.9	118.5
F	292.0	269.2	252.7	238.3	206.1	111.8

对未处理试验组界面层最高温度和深度之间的关系进行线性回归关系分析, 得到的线性回归公式 (1) 至公式 (3):

$$Y = -10.511\,44x + 397.842\,54 \quad (1)$$

$$Y = -10.269\,82x + 408.241\,98 \quad (2)$$

$$Y = -11.026\,44x + 425.681\,81 \quad (3)$$

3 个拟合公式的相关系数分别为 98.79%、98.90% 和 98.73%, 说明上述 3 个公式对不同焊接时间试验组的焊接界面最高温度和深度之间的拟合精度均较高, 同时可获得未处理试验组最高温度和深度之间的一般公式 (4) 为:

$$Y = kX + b \quad (4)$$

从表 4 和图 6(b) 可见, 与未处理试验组对比, 氯化铜浸渍处理的焊接界面层最高温度明显 < 未处理, 可能是氯化铜浸渍处理明显降低了桦木圆棒棒与落叶松基材孔内壁之间的摩擦, 且 5~15 mm 的线性拟合曲线斜率明显 < 未处理, 说明氯化铜浸渍处理试验组各测点最高温度随着深度的加深下降程度 < 未处理试验组, 结合焊接后桦木圆棒棒的形态分析, 氯化铜浸渍处理试验组在深度 15 mm 之前的磨损程度 < 未处理试验组, 虽然起始摩擦力不足, 但是持续摩擦产生的热量使得各深度之间温度差异缩小。但是在深度 15~23 mm 之间, 氯化铜浸渍处理试验组各测点界面层最高温度的下降程度明显减

小,却在深度 28 mm 处明显快速下降,且最终与未处理试验组相当,说明 23 mm 之后桦木圆棒棒的磨损程度较大,已无法在 28 mm 处发生充分的摩擦。

根据氯化铜浸渍处理焊接界面层最高温度和深度之间的分布特征,采用两段式对其进行拟合回归,发现在深度 5~15 mm 处符合线性回归关系,深度 15~28 mm 之间符合非线性回归关系,分别如下:

D 组:

$$\begin{cases} Y = -5.37x + 291.47 \\ Y = 216.732\,08 - 0.089\,34 \times e^{\frac{x}{3.919\,09}} \end{cases} \quad (5)$$

E 组:

$$\begin{cases} Y = -4.47x + 295.1 \\ Y = 236.350\,68 - 0.092\,84 \times e^{\frac{x}{5.042\,88}} \end{cases} \quad (6)$$

F 组:

$$\begin{cases} Y = -3.93x + 310.6 \\ Y = 266.021\,88 - 0.599\,21 \times e^{\frac{x}{5.042\,88}} \end{cases} \quad (7)$$

3 组拟合公式的相关系数均>95%,说明上述 3 组公式对氯化铜浸渍处理不同焊接时间试验组的最高温度和深度之间的拟合精度较高,最高温度和深度之间的一般公式:

$$\begin{cases} Y = kX + b \\ Y = Y_0 - a \times e^{\frac{x}{t}} \end{cases} \quad (8)$$

2.3 FTIR 分析焊接时间和氯化铜浸渍处理对木棒焊接的影响

由图 7(a)可见,在 1 739 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于芳酮、酯基或羰基的 C=O 伸缩振动,随着焊接时间的延长,吸收峰呈现减弱的趋势,并峰向左侧偏移至 1 729 cm⁻¹ 处,可能是界面层有 4~6 s 的时间范围内处于半纤维素热解温度 225℃ 以上,半纤维素的乙酰基在焊接过程中热解,同时也有糖类羟基和木质素脂肪族羟基在焊接过程中氧化形成新的 C=O^[21-22]。1 423、1 458、1 510、1 602 cm⁻¹ 和 1 636 cm⁻¹ 处的吸收峰是苯环骨架 C=C 和 C-H 的伸缩振动,1 602 cm⁻¹ 和 1 636 cm⁻¹ 2 处的吸收峰在焊接界面层中合并为一个整峰,并呈现增强的趋势,可能是由于木质素单元之间发生了缩合反应^[15],1 423、1 458 cm⁻¹ 和 1 510 cm⁻¹ 3 处的吸收峰呈现明显的增强趋势,可能由于半纤维素的热解,而木质素由于热稳定性较好,未发生苯环结构的热解破坏,最终引起木质素相对含量的增加^[19-20],但是上述吸收峰强度 1 423、1 458 cm⁻¹ 在 C 组的界面层和圆棒棒相当,可能是随着焊接时间的延长,焊接界面层长时间处于 350℃ 左右的高温,且由于旋转摩擦的挤压作用,引起木材组分的进一步热解。1 270 cm⁻¹ 处是木质素苯环甲氧基的特征峰,在 A 组和 B 组的

界面层红外图谱中均产生了这个峰,可能是因为木质素相对含量的增加,同样此吸收峰在 C 组消失。1 159 cm⁻¹ 吸收峰在 A 组和 B 组的图谱上均有出现,可能是无定形物质和半纤维素热解引起结晶区纤维素含量相对增加,但是在 C 组中明显减弱。A 组和 B 组图谱中 1 050 cm⁻¹ 吸收峰增强可能是木质素苯环醚键的相对增加,C 组中明显减弱。综合分析,A 组和 B 组的红外光谱图中特征峰位置相近、强度相当,说明焊接时间 3 s 和 5 s 可能对焊接界面层的影响差异较小,但是 C 组的界面层图谱中,木质素和纤维素的几处特征峰均弱于 A 组和 B 组的图谱,可能是焊接时间 7 s 的界面层热解程度稍高于 3 s 和 5 s,这也和采用 XRD 分析相对结晶度的结论一致。

未处理桦木圆棒棒和氯化铜处理圆棒棒、界面层的红外光谱见图 7(b)。未处理桦木圆棒棒和氯化铜处理圆棒棒红外光谱基本一致,但在 1 740 cm⁻¹ 处有减弱的趋势,可能是氯化铜浸渍处理后发生了半纤维素的酸水解,在 1 050 cm⁻¹ 和 1 110 cm⁻¹ 2 处稍有增强的趋势,可能是氯化铜浸渍处理过程中有综纤维素的水解产生了更多的 C-O,酸水解后再干燥的过程可能产生了单糖晶体和无定形区的再排列,引起 XRD 测试中的氯化铜浸渍处理圆棒棒相对结晶度的提高。与未处理组相似,D 组焊接界面层在 1 740、1 633、1 600、1 508、1 460、1 238、1 110 cm⁻¹ 和 1 050 cm⁻¹ 处均与氯化铜浸渍处理圆棒棒具有一定差异,1 740 cm⁻¹ 处向左偏移至 1 730 cm⁻¹ 且强度增加、峰宽变窄,说明焊接过程中发生了半纤维素的热解,同时可能也有部分物质氧化形成新的 C=O。1 633 cm⁻¹ 和 1 600 cm⁻¹ 2 处的吸收峰合并为 1 个整峰,且强度增加,这可能也是由于木质素单元之间发生缩合反应。1 508 cm⁻¹ 和 1 460 cm⁻¹ 2 处呈现明显的增加趋势,可能是由于半纤维素的热解引起木质素相对含量的增加。而在 1 238、1 110 cm⁻¹ 和 1 050 cm⁻¹ 3 处均有增强趋势,可能在焊接过程中形成了更多的 C-O,通过 X 射线光电子能谱分析,也发现含氧物质主要在焊接过程的前期形成,大部分为 C-O 类物质。E 和 F 组的红外谱图和 D 组在上述特征峰处呈现出不同的变化,1 740 cm⁻¹ 特征峰也是左偏至 1 730 cm⁻¹ 处,但是强度明显呈现减弱趋势,甚至已经不及圆棒棒,说明焊接过程中可能发生了较多的热解,也可能是由于氯化铜溶液属于路易斯酸,在其催化作用下酮、醛等可以与亲核基团发生反应^[23]。1 633、1 600、1 508 cm⁻¹ 和 1 460 cm⁻¹ 等处呈现明显的减弱趋势,说明焊接过程中木质素可能也发生

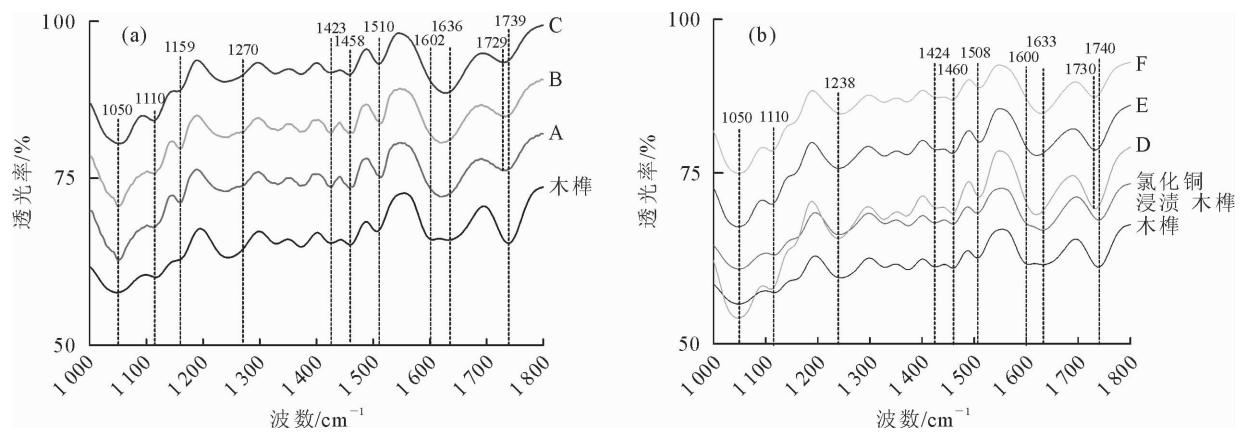


图 7 未处理组(a)和氯化铜浸渍处理组(b)木棒和界面的 FTIR 图谱

Fig. 7 Variations of FTIR bands of the wood dowels and welding interfaces for the untreated (a) and CuCl₂ treated (b) groups

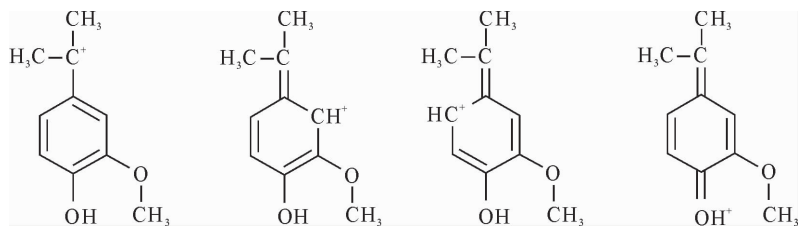


图 8 木素单元在酸性介质中的变化^[24]

Fig. 8 Changes with lignin units in acidic medium^[24]

了部分热解,这是因为木素在酸性条件下会产生图 8 的 3 种正碳离子和一种正氧离子,一方面引起了木素 α 醚键发生断裂,导致木素部分碎解,另一方面正碳离子均具有正电中心,是亲核试剂所攻击的位置^[24]。

3 结论与讨论

不同焊接时间对试件抗拉拔力的影响较大,未处理组和氯化铜浸渍处理组均为焊接时间 3 s 的试件抗拉拔力最大,焊接时间 7 s 的试件抗拉拔力最小。经过氯化铜浸渍处理组焊接时间 3 s 的试件能够获得最优异的抗拉拔力,比未处理组焊接时间 3 s 的试件抗拉拔力高出 68.28%,基本达到桦木圆棒棒自身抗拉力,且试件的抗拉拔破坏发生在桦木木棒木质部。

不同焊接时间界面最高温度和深度之间均符合线性关系。相同焊接时间条件下,氯化铜处理焊接界面最高温度低于未处理焊接界面最高温度。

FTIR 分析发现未处理组焊接过程中可能发生了半纤维素和无定型物质的热解,形成焊接界面的熔融物质,引起结晶区纤维素和木质素相对含量的增加,但是焊接时间延长至 7 s 时,增加趋势减弱。桦木圆棒棒在经过氯化铜浸渍处理后可能发生了半纤维素和纤维素的酸水解,焊接过程中可能发生了

半纤维素的热解,同时有大量物质氧化形成 C—O 和 C=O,随着焊接时间的延长,木材组分的热解程度增加,木质素可能也发生了部分热解。

桦木圆棒棒旋转焊接落叶松的机理是焊接过程中半纤维素和无定型物质热解熔融并包覆纤维形成焊接界面层,可能主要是纤维素的解聚、半纤维素的热解和木质素支链的断裂和木质素单元间醚键的断裂。氯化铜浸渍处理桦木圆棒棒旋转焊接落叶松的增强机制为氯化铜浸渍处理可能引起半纤维素和纤维素的酸水解,促进焊接过程中木材组分的解聚、热解形成熔融物质。

参考文献:

[1] 罗翔亚,朱旭东,张吉荣等. 木材焊接理论研究及技术进展[J]. 西北林学院学报,2017,32(6):270-275.
LUO X Y,ZHU X D,ZHANG J R,*et al.* Theoretical research and technical progress of wood dowel[J]. Journal of Northwest Forestry University,2017,32(6):270-275. (in Chinese)
[2] BELLEVILLE B,STEVANOVIC T,PIZZI A,*et al.* Determination of optimal wood welding parameters for two north American hardwood species[J]. Journal of Adhesion Science and Technology,2013,27(5-6):566-576.
[3] ZOULALIAN A,PIZZI A. Wood-dowel rotation welding-a heat-transfer mode[J]. Journal of Adhesion Science and Technology,2007,21(2):97-108.
[4] RODRIGUEZ G,DIOUF P,BLANCHET P,*et al.* Wood-dowel bonding by high-speed rotation welding-application to two Ca-

nadian hardwood species[J]. Journal of Adhesion Science and Technology,2010,24(8/10):1423-1436.

[5] SUN Y,ROYER M,DIOUF P N,*et al.* Chemical changes induced by high-speed rotation welding of wood-application to two Canadian hardwood species[J]. Journal of Adhesion Science and Technology,2010,24:1383-1400.

[6] FENGEL D,WEGENER G. Wood:chemistry,ultrastructure, reactions[J]. European Journal of Wood and Wood Products, 1984,42(8):314.

[7] 朱旭东,张吉荣,吴勇,等. CuCl₂ 处理对木榫焊接性能的影响 [J]. 西北林学院学报,2017,32(6):264-269.
ZHU X D,ZHANG J R,WU Y,*et al.* Influence of CuCl₂ treatment on dowel rotation welding properties and mechanism[J]. Journal of Northwest Forestry University,2017,32(6):264-269. (in Chinese)

[8] KANAZAWA F,PIZZI A,PROPERZI M,*et al.* Parameters influencing wood-dowel welding by high-speed rotation[J]. Journal of Adhesion Science and Technology,2005,19(12):1025-1038.

[9] PIZZI A,LEBAN J M,KANAZAWA F,*et al.* Wood dowel bonding by high-speed rotation welding[J]. Journal of Adhesion Science and Technology,2004,18(11):1263-1278.

[10] PIZZI A,MANSOURI H R,LEBAN J M,*et al.* Enhancing the exterior performance of wood linear and rotational welding[J]. J. Adhesion Sci. Technol. ,2011,25:2717-2730.

[11] PLACENCIA P M I,DEUTSCHLE A L,SAAKE B,*et al.* Study of the solubility and composition of welded wood material at progressive welding times[J]. Eur. J. Wood Prod. , 2015,74:191-201.

[12] PLACENCIA P M I,RHEME M,PIZZI A,*et al.* Mechanical properties of welded wood joints with natural additives[J]. Holztechnologie,2015,56:5-9.

[13] AMIROU S,PIZZI A,DELMOTTE L. Citric acid as waterproofing additive in butt joints linear wood welding[J]. Holz als Rohund Werkstoff,2017:1-4.

[14] LEBAN J M,MANSOURI H R,OMRANI P,*et al.* Dependence of dowel welding on rotation rate [J]. Holz Roh. Werkst,2008,66:241-242.

[15] BELLEVILLE B,STEVANOVIC T,CLOUTIER A,*et al.* Production and properties of wood-welded panels made from two Canadian hardwoods[J]. Wood Science and Technology, 2013,47(5):1005-1018.

[16] AUCHET S,SEGOVIA C,MANSOURI H R,*et al.* Accelerating vs constant rate of insertion in wood dowel welding[J]. Journal of Adhesion Science and Technology,2010,24(7): 1319-1328.

[17] 张海洋. 展平毛竹线性振动摩擦焊接胶合技术的研究[D]. 南京:南京林业大学,2014.

[18] 邓启平,李大纲,张金萍. FTIR 法研究出土木材化学结构及化学成分的变化[J]. 西北林学院学报,2008,23(2):149-153.
DENG Q P,LI D G,ZHANG J P. FTIR analysis on changes of chemical structure and compositions of waterlogged archaeological wood[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2008,23(2):149-153. (in Chinese)

[19] FANG M X,SHEN D K,LI Y X,*et al.* Kinetic study on pyrolysis and combustion of wood under different oxygen concentrations by using TG-FTIR analysis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2006,77:22-27.

[20] LIU Q,WANG S R,ZHENG Y,*et al.* Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2008,82:170-177.

[21] STAMM B. Development of friction welding of wood:physical mechanical and chemical studies[D]. Lausanne, Switzerland: EPFL,2006.

[22] DELMOTTE L,GANNE-CHEDEVILLE C,LEBAN J M,*et al.* CP-MAS 13C NMR and FT-IR investigation of the degradation reactions of polymer constituents in wood welding[J]. Polymer Degradation and Stability,2008,93:406-412.

[23] 刘志高. 氯化锌活化木材液化物碳纤维孔形成历程与吸附特性[D]. 北京:北京林业大学,2016.

[24] 裴继诚,平清伟,唐爱民,等. 植物纤维化学[M]. 北京:中国轻工业出版社,2014.