

粉煤灰刨花板的胶合机理

孙照斌

(南京林业大学, 南京 210037)

摘要: 粉煤灰刨花板是以粉煤灰为主要原料,木刨花为增强材料,经热压而成的一种复合板材。本文从粉煤灰的物理化学性质、活性、水化机理以及温度和外加剂作用机理等方面着手,通过扫描电镜(SEM)、X-衍射仪(XRD)等微观分析结果,对粉煤灰刨花板的胶合机理进行了探讨。结论认为,其胶合机理是一个包含多种作用的复杂的物理化学过程。

关键词: 粉煤灰;刨花板;胶合机理

中图分类号:TS653.5 文献标识码:A 文章编号:1001-8654(2002)02-0022-04

The Adhesive Mechanism of Flyash Particleboard

SUN Zhao-bin

(Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: The flyash particleboard was a kind of composite material with the flyash as the main material and the wood-flake as the reinforcement through hot pressing. The adhesive mechanism of flyash particleboard was discussed and analysed from the physical and chemical properties, activity and hydration mechanism of flyash; action mechanism of temperature and additive agent as well as the microstructure analyses from scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffractometer (XRD). It was concluded that the adhesive mechanism of the flyash particleboard was a multi-active and complex physicochemical process.

Key words: Flyash; Particleboard; Adhesive mechanism

粉煤灰刨花板是以粉煤灰为主要原料、水泥及外加活性剂为辅助材料、木刨花为增强材料,经热压而制成的一种复合材料,具有质轻(相对于混凝土制品)、强度高、防火、隔音以及良好的机械加工和二次加工性能,符合当前我国对墙体材料要求“轻质、高强、节能、节土、利废”的原则,是一种具有良好发展前景的新型建筑材料。本文从粉煤灰的基本特性、水化机理入手,采用多种分析手段,探讨粉煤灰刨花板的胶合机理,旨在为研究和利用粉煤灰提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

木刨花 树种属美洲黑杨派(*Populus*

deltoides),为 69#杨与 63#杨的杂交品种,采自南京林业大学校园,树龄 11 年,树高 18 m,胸径 35 cm。木材基本密度 0.438 g/cm³,静曲强度 62.5 MPa,弹性模量 6698 MPa,pH 值 5.91,热水抽出物 2.16%,戊聚糖含量 26.87%。

粉煤灰 为南京热电厂 I 级电除尘粉煤灰,其成分及性能指标为:细度(以 0.045 mm 方孔筛筛余量计算)8.8%,需水率 95%,烧失率 3.9%,含水率 0.55%,三氧化硫 0.2%,二氧化硅 57.89%,三氧化二铝 27%,氧化钙 3.25%,三氧化二铁 6.47%,氧化镁 1.12%,符合 GB 1596-91 作掺合料的粉煤灰成品 I 级灰的指标要求。

水泥 购自江苏省金陵水泥厂,为 525 普通硅酸盐水泥。

1.2 制板工艺

制板在实验室内进行,试验板材尺寸 300 mm ×

收稿日期:2001-06-27

作者简介:孙照斌(1967-),男,新疆农业大学林学院讲师,现南京林业大学博士研究生。

300 mm×10 mm。主要工艺流程为:原料拌合,铺装,预压,热压,冷却,堆放,后期处理,试件截取,检测等。通过前期初步观察试验及检测分析,获得制板优化工艺参数为^[1]:板密度 1 200 kg/m³,灰木比 2.5,水灰比 0.4,粉煤灰:水泥=60:40,热压温度 120 ℃,单位压力 3 MPa。

1.3 分析方法

采用热电偶分析板坯芯层温度的变化情况,通过 X-衍射仪和扫描电镜(SEM)分析板材内部结构和内部结合情况。

X-衍射试样为未热压混和物料和分别经热压 5、10、15 min 的试验板共 4 种样品,扫描电镜试样为分别热压 5、10、15 min 板材 3 种,观察试样的不同断面,然后拍照进行分析。

2 试验结果及分析

2.1 试验结果

按优化工艺参数制板,板材的检测结果见表 1,基本达到国家行业标准 JC 411-91 水泥木屑板性能指标。

表 1 性能检测结果^[2]

Tab. 1 Property testing results of the boards

检测项目	ρ kg/m ³	MOR MPa	MOE MPa	IB MPa	TS %	W %
JC 411-91 水泥木屑板(一级品)	<1250	≥9.0	≥3000	≥0.35	<1.5	9±3
试验板	1200	11.89	3200	1.2	4.1	11.3

2.2 X-衍射观察与分析

按优化工艺参数制板,从不同热压时间(5、10、15 min)所制的试验板上锯截小试样,另取未压制坯料少许,按 X-衍射仪试样要求研磨成粉末,筛选至合适细度,制片后进行观察。

衍射范围为 15~55°,从衍射图谱中可观察到,对比坯料及不同热压时间的样品,随着热压时间的延长,衍射曲线最高峰的高度在衍射角 25~35°之间明显(如图 1 所示)。根据有关的 X 射线图谱表明,在衍射角为 30°附近有两个水化硅酸钙晶体的 X 射线峰,由此推断,粉煤灰在刨花板内的水化反应是不断深化的。

2.3 扫描电镜(SEM)观察与分析

从不同热压时间(5、10、15 min)所压制试验板上截取试样,经喷金处理后进行扫描电镜观察和分析。观察结果为:热压 5 min 的试验板样品,粉煤灰颗粒依然清晰可见(图 2),其表面基本未溶解;经热压 10 min 及 15 min 的样品,粉煤灰表面出现絮状物,同时可观察到灰料与刨花粘结在一起或吸附在一起的现象(图 3),其中,热压 15 min 的样品各项性能较好,

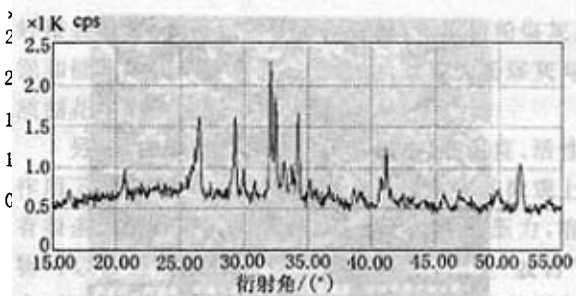


图 1 热压 15 min 板坯的衍射图
Fig. 1 The X-ray diffraction spectrum of board with 15 min hot-pressing



图 2 粉煤灰颗粒
Fig. 2 Flyash particles under SEM

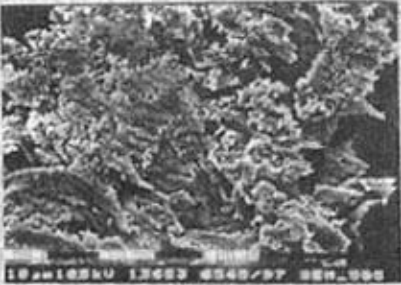


图 3 灰料与刨花的吸附
Fig. 3 Absorption of flyash on wood particles

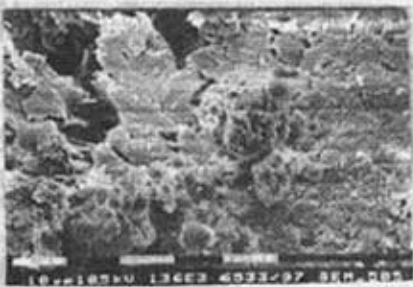


图 4 胶钉作用
Fig. 4 “Adhesive nail” action

故重点观察热压 15 min 的样品。从样品横断面观察(放大 1 360 倍),其裂隙较少(图 4),填料(粉煤灰,水泥等)分布较均匀,木刨花部分导管孔和薄壁细胞明显可见填料填充现象,有类似“胶钉”作用产生;纵断

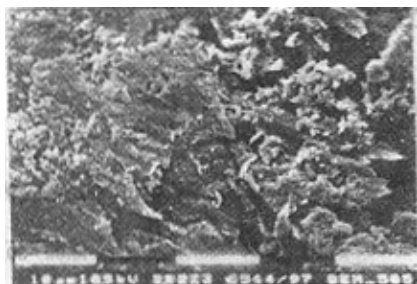


图5 吸附作用

Fig. 5 Absorption action

面上(去除表层后的中间层表面)观察,可显现有晶体状物成絮聚状吸附于木纤维表面现象(图5),分析认为有“吸附”作用产生。

3 粉煤灰刨花板的胶合机理

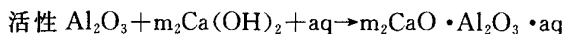
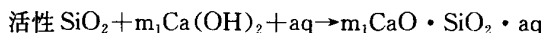
3.1 粉煤灰基本特性^[3,4]

粉煤灰是一种浅灰色或灰黑色细粉,含炭量越多,颜色越深。其密度通常在 $1.8 \sim 2.5 \text{ g/cm}^3$ 之间,松散容重在 $0.6 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ 左右,密实度 ρ (容重/密度)变化在 $0.3 \sim 0.5$ 之间,细度(以 0.045 mm 方孔筛筛余量计)变化在 $3\% \sim 30\%$ 之间。粉煤灰主要由硅、铝、铁和钙的化合物组成,其次含有少量镁、钛、钠、钾的化合物及其它微量元素。这些化合物主要以硅酸盐、氧化物和硫酸盐存在,还有少量磷酸盐和碳酸盐。

粉煤灰因具有一定的火山灰质材料的特性而具备一定的活性,在调水后其本身并不硬化,但与石灰或硅酸盐水泥混合,再加水拌合后,不但能在空气中硬化,而且能在水中继续硬化。粉煤灰的化学活性本质是基于硅铝酸玻璃体在碱性介质中, OH^- 离子打破了 $\text{Al}-\text{O}$, $\text{Si}-\text{O}$ 键的网络,使其聚合度降低而成为活性状态,并与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成水化铝酸钙和水化硅酸钙,从而产生强度。

3.2 粉煤灰水化的机理^[5]

粉煤灰在水存在下与氢氧化钙发生水化反应,生成水化硅酸钙类和水化铝酸钙类等水化物而产生强度。水化反应大致为:



粉煤灰大多不具有水凝性,只有在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 存在时才显示胶凝性,粉煤灰水化过程的关键在于 SiO_4^{4-} 和 AlO_2^- 离子从粉煤灰颗粒表层溶出,与周围 Ca^{2+} 离子结合并沉淀(水泥水化产生大量的 Ca^{2+})。

3.3 温度、外加剂的作用^[6,7]

3.3.1 温度的作用 粉煤灰中铝硅酸玻璃体的含量一般在 70% 以上。这种非晶质的玻璃相使其处于一种暂时稳定的状态,始终保持着向更加稳定产物转化的趋势。因此,赋予粉煤灰一种被称为“潜能”的活性,当满足一定的条件时,这种处于介稳状态的中间产物就会活动起来,形成一种较稳定的化合物。

由于粉煤灰主要由各种酸性氧化物组成,为此需要加入一定量的碱性物质,使其混合体系具有形成较稳定化合物的物质基础。这时,虽然反应能够进行,但反应速度相当缓慢。根据范特荷夫规则,在室温附近,每升高 10°C ,反应速度大约增加为原来的 $2 \sim 4$ 倍。基于以上理论,可通过加热处理来提高其反应速度。加热处理后,在内部形成了许多细小的、分散均匀的水化产物,即在粉煤灰混合物料内形成无数的晶坯,经过一定时间后,粉煤灰中的活性组分与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生反应,所形成的水化产物很容易在已有的晶坯上长大、交叉、连生而形成网状结构,使制品获得强度。利用热电偶对板坯芯层温度进行连续测量,结果表明,只有热压温度达到一定界限时,如 120°C 时,才可促进板坯内部可水化物质的水化反应,才能有效提高制品强度,过高或过低的温度都对制品强度发展不利。

3.3.2 外加剂的作用^[8] 粉煤灰与碱金属溶液一经接触,高 pH 值的 NaOH 溶液便从表面开始对粉煤灰进行激发,迅速破坏硅氧网络: $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv\text{OH}\rightarrow\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}^--\text{Si}\equiv$, 在表面形成许多硅酸根离子,与钙离子一起溶于水。由于离子扩散速度不一致,当达到一定浓度后,在粉煤灰表面形成低钙富硅层或在附近形成低钙硅比(C/S)的水化硅酸钙(CSH)层。随着激发作用由表向内进行,CSH 层剥离向液相空间转移。

NaOH 在水化初期主要对粉煤灰起激发破键作用,此后 Na^+ 积极参与跟 Ca^{2+} , Mg^{2+} 进行的阳离子交换反应,形成含碱的 CSH。此外,已形成的水化相再度结合,形成具有复杂化学成分的沸石类水化物。在激发过程中产生的铝氧阴离子团能在水化硬化过程中参与反应形成水化硅铝酸盐。

上述水化硬化机理表明,水玻璃的作用首先是碱的激发反应,其次是硅胶的增强反应,再次是生成化学成分更为复杂的水化反应。而 NaOH 的主要作用是碱的激发反应。

3.3.3 水泥固化粉煤灰作用 粉煤灰不仅结构致密,比表面积小,而且对水的吸附性也小,水泥遇水立即有凝胶和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 形成。硅酸盐水泥中主要成分为 CaO , 达 60% 以上。当粉煤灰在常温下处于

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的液相环境中时,由于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 通过扩散到达粉煤灰球形玻璃体的表面,发生化学吸附和侵蚀,使玻璃体溶解,激发出的活性 SiO_2 和 Al_2O_3 将与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 相互作用生成低碱性水化硅酸盐和水化铝酸盐,即碱性激发作用。粉煤灰玻璃体和结晶矿物中还有着一些水硬性矿物,它们在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 形成的一定碱度条件下,直接与水进行水化反应,或者与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 一起进行水化反应。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与粉煤灰矿物的作用,视矿物类型不同而不同,首先产生离子交换作用,进而形成水化硅酸钙 C-S-H 或水化铝酸钙 C-A-H 凝胶。 OH^- 离子的加入有利于粉煤灰水化的进行,即能促使粉煤灰活化,而 Ca^{2+} 的存在则有利于胶凝性的水化产物的生成,因而加入含有上述二种离子的物质时,粉煤灰水化得到加速。水泥与粉煤灰体系与水拌合后, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在混合料内形成许多结晶中心,并和凝胶一起在颗粒周围成为外部水化产物。

3.4 胶合机理综述

粉煤灰粒子属于长石结构,长石由硅氧四面体单元所组成,每四个 O^{2-} 与中心的 Si^{4+} 相连,但在表面上的氧原子与内部的氧原子不同,因为粒子表面上的硅氧四面体群的每个 SiO_4^{4-} 至少有两个键被切断,从而使表面上的氧原子处于电荷不平衡状态,具有较强的电负性,有从外部吸引其它离子(如木材结构中的 OH^- 离子及水溶液中 OH^- 离子)以达到平衡的倾向。与水溶液接触,允许其 O^{2-} 与水作用逐渐变成 OH^- :
 $\text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{OH}^-$,在表层 O^{2-} 变成 OH^- 离子后,次表层的氧原子受表层 OH^- 离子的氢的影响(氢键作用),而变成高能量状态,在某时刻如果有活性比较大的离子,如 OH^- 离子存在,则处于次表层的氧原子断裂并且与 OH^- 结合,从而导致四面体单元落入溶液。由于粉煤灰和水玻璃溶液等的混合物中 Na^+ 的存在,使溶液对木材内部的渗透性大大增加,在常温下,用水玻璃处理木质刨花时,这种渗透就已开始。粉煤灰中硅氧四面体不断水化,从表层向内的氧原子不断分离出来,与周围的 OH^- (木材结构及 NaOH 水溶液中所含)发生吸附作用(或氢键作用) SiO_4^{4-} 和 AlO_2^- 亦不断溶出,与周围的 Ca^{2+} 结合形成不溶于水的水化硅酸钙和水化铝酸钙凝胶。从X-衍射图分析可知,随着热压时间的延长,板坯内部水化反应不断深化,最终形成硅酸钙等晶状物。

同时,随着温度、压力的作用,粉煤灰颗粒间、粉煤灰与木刨花之间紧密接触,相互之间靠化学结合、物理吸附而产生固化作用,各种凝胶及水化物之间又相互交叉、搭接、连生进而形成网状结构,结合于木材

纤维表面,并紧密包裹住木材纤维,从而使粉煤灰、水泥和刨花之间产生牢固的结合力。此即为粉煤灰与木质刨花间产生吸附作用。

另外,由于粉煤灰颗粒极其细小,在温度、活性剂作用下,会产生一定的溶解。又由于木刨花微观上具有很多大的导管孔和纹孔,借助于外界的压力,溶解物可以渗透或填充到刨花的内部中,产生“胶钉”结合,从而使混合物系产生一定强度。此即为粉煤灰与木刨花间产生胶钉作用,通过SEM照片可看到粉煤灰与木质刨花间吸附作用和胶钉作用。

4 结论

粉煤灰刨花板可以认为是一种不连续的纤维增强复合材料。其胶合机理是一个复杂的物理化学过程,不但有粉煤灰、水泥的水化、凝结、硬化作用,更有在外加剂、温度和压力等多因素协调作用下的粉煤灰、水泥、木刨花之间的吸附作用和胶钉作用。作为外加活性剂之一的水玻璃,也兼有胶粘剂的双重身份:一方面可以与木材很好的结合;另一方可以同 NaOH 一起激发粉煤灰的活性,产生碱的激发反应,同时产生硅胶增强反应及生成化学成分更为复杂的水化反应。当混合物料构成的板坯进入压机后,随着温度升高,压力加大,再加上多种外加剂的共同作用,使粉煤灰的“潜能”发挥出来,各种反应加快,粉煤灰、水泥表面的水化产物将随着混合物溶液渗透到刨花内部,从而产生粉煤灰、水泥与刨花之间的物理化学结合。随着制品堆放时间的延长,固化剂在水作用下自身继续发生水化反应,生成具有较好的物理力学性能和耐久性的制品。

参考文献:

- [1] 孙照斌,等. 粉煤灰刨花板工艺的初步研究[J]. 南京林业大学学报,1997,(3):82~85.
- [2] 中华人民共和国行业标准 JC411-91 水泥木屑板[S].
- [3] 张继能,等. 加气混凝土生产工艺[M]. 武汉:武汉工业大学出版社,1992,22~26.
- [4] 聂继红,等. 粉煤灰微观结构及显微成分分析[J]. 粉煤灰综合利用,1995,(1):58~59.
- [5] 姚佳良,等. 复合外加剂对粉煤灰水化的影响[J]. 硅酸盐建筑制品,1993,(1):5~7.
- [6] 李卫国. 提高粉煤灰活性的新途径[J]. 硅酸盐建筑制品,1993,(1):18~28.
- [7] 钟白茜,等. 粉煤灰的活性与激活措施[J]. 粉煤灰综合利用,1995,(4):41~43.
- [8] 吕梁. 粉煤灰固化剂与常温固化技术[J]. 粉煤灰综合利用,1996,(1):1~8.