

值得关注的新型材料—木材陶瓷

陈志林¹, 王群¹, 毛倩瑾¹, 左铁镛¹, 傅峰², 叶克林²

(1. 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100022; 2. 中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091)

摘要: 木材陶瓷是近年来开始研究的一种新型材料, 它是将木材或其它木质材料经树脂浸渍后, 在高温下炭化而得到的一种多孔碳素材料。在适当的生产工艺条件下, 产品具有较高的强度性能, 可以用作结构材料; 在热、电、磁和摩擦性能方面具有独特的性能, 因而又是一种功能材料; 在生产、使用及废弃后的处理中, 不会产生环境污染, 具有良好的环境协调性, 所以还是环境材料。

关键词: 木材陶瓷; 功能材料; 结构材料; 环境材料

中图分类号: TB39 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2002)05-0010-04

A New Kind of Developing Material—Woodceramics

CHEN Zhi-lin¹, WANG Qun¹, MAO Qian-jin¹, ZUO Tie-yong¹, FU Feng², YE Ke-lin²

(1. School of Material Science and Engineering, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022, China;

2. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: Woodceramics, a new kind of material being developed in recent years, is made from wood/woody material impregnated with phenolic resin. When correctly processed, Woodceramics exhibits extremely high properties making it suitable as a structural material. It is also a very functional material due to its excellent thermal, electrical, magnetic and frictional characteristics. Furthermore, it is considered an eco-friendly material because, when recycled, it can be crushed and applied as an inert soil conditioner.

Key words: Woodceramics; Functional material; Structural material; Ecomaterial

1990年, 日本青森工业试验场的冈部敏弘和斋藤幸司采用木材或其它木质材料, 先在热固性树脂中浸渍, 然后在真空高温炉中焙烧炭化, 结果木材生成软质无定型碳, 树脂生成玻璃碳, 由此而得到的一种新型多孔碳素材料, 称之为木材陶瓷。从广义上讲, 凡具有金属离子键和共价键的无机物质均可称为陶瓷, 所以这种碳素材料也是一种陶瓷。图1是木材陶瓷的扫描电子显微镜照片^[1], 它是具有多孔结构的块状物体, 其结构特性介于传统的炭和新兴的碳纤维或石墨之间。

1 木材陶瓷的生产工艺方法

在木材炭化的过程中, 由于水分蒸发、半纤维素、木素等物质的高温分解, 其体积和重量减少, 开裂和

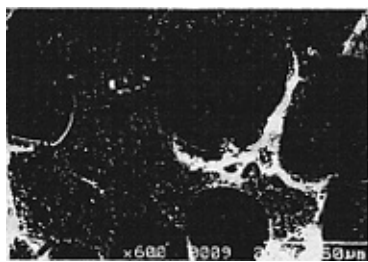


图1 木材陶瓷的扫描电子显微镜照片

Fig. 1 SEM photography of woodceramics

翘曲也随之而产生, 为避免这种现象发生, 可以充填某些物质以增强细胞壁。研究表明, 渗透了树脂的木材在炭化时, 其开裂和翘曲减少, 同时具有较高的留着率。炭化后的树脂, 其断面裂口呈玻璃状的贝壳花纹, 所以称玻璃碳, 其基本结构是由层状炭围绕纳米尺寸孔隙无序排列, 具有三维结构的微孔^[1]。获得玻璃碳的方法有两种, 一是采用酚醛树脂、呋喃树脂或

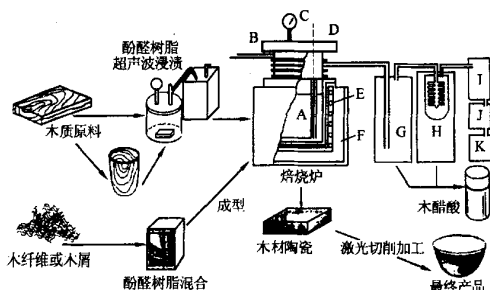
收稿日期: 2002-01-11

作者简介: 陈志林(1964-), 男, 北京工业大学博士研究生。

醇酸树脂等热固性树脂浸透木材,使之缓慢炭化和硬化或者直接用木塑复合材料(WPC)炭化;另一种是将纤维素、聚糖或聚偏二乙炔氯化物在常压、1 300~3 000 ℃高温下烧结。对于木材陶瓷,由于玻璃碳可以强化木材细胞壁,所以一般采用前一种方法。

1.1 木材陶瓷生产工艺流程

图2为木材陶瓷的生产工艺流程图^[1]。木材或木质纤维在酚醛树脂内浸泡或混合,然后送入焙烧炉中在惰性气体的保护下高温炭化得到木材陶瓷,经切割加工后得到制品^[1, 2]。



A. 原料试样;B. 冷凝管;C. 压力表;D. 温度计;E. 加热器;F. 绝热材料;G. 水阱;H. 冷阱;I. 活性炭过滤层;J. 空气过滤层;K. 真空泵

图2 木材陶瓷的生产工艺流程

Fig. 2 Producing process of woodceramics

1.2 生产原料

生产原料可以是天然木材、竹材、木纤维、木屑,也可以是废弃木材、废纸、甘蔗渣、果渣或果核,近期还有文献报道可用稻壳作原料^[3~5]。由于木材及制品的组织结构存在各向异性,因此烧结后成品精度低。为克服这一缺陷,后多采用中密度纤维板(MDF,气干密度0.70 g/cm³,含水率8%左右)为原料,这样原料基本上只有板面与板厚方向的性质区别。也可以用间伐材,经削片、破碎后与粉状酚醛树脂混合制成板材,再经高温焙烧制成木材陶瓷;或以胶合板为原料生产木材陶瓷。以废弃印刷纸、废纸板为原料,经粉碎、干燥到含水率2%,施用8%的酚醛树脂胶(以固体树脂计),当原料设计密度为0.70 g/cm³即可制得性能优异的木材陶瓷^[3]。

以竹材为原料制得的碳素材料又称竹材陶瓷,其生产工艺原理与木材陶瓷相同,竹材在600 ℃时体积收缩和重量损失最大。以白松、桦木、青冈木和五合板为原料^[6],醇溶性酚醛树脂溶液为浸渍液,在N₂保护下制得的木材陶瓷的性能的研究表明:白松易于浸渍,但产品性能稳定性差,强度、密度和硬度较低,电阻率大;青冈木、五合板浸渍性差,浸渍液浓度对试样的性能的影响不如其它树种明显;桦木易于浸渍,烧

结后的密度、强度、硬度都较高,电阻率较低。

浸渍树脂可以采用酚醛树脂、呋喃树脂和醇酸类树脂,能形成较好的玻璃碳,而且价格适中,合成方便、游离醛少,燃烧后只生成CO₂和H₂O副产品,具有良好的环境协调性。

1.3 树脂的浸渍

提高木材原料的浸渍率及其均匀性是保证木材陶瓷形状稳定和性能均匀的重要条件,采用超声波浸注技术,其浸渍率可提高到10%^[7]。

图3是超声波浸渍装置系统的示意图,包括浸渍槽、树脂贮槽、真空泵、压缩机和超声波发生器等几个部分。浸渍槽内有一个可运动的超声波振荡器,在减压情况下,能够迅速降低试样内部的空气,同时由于产生超声震动,提高原料的浸渍率和树脂浸渍的均匀性。树脂浸渍率与木材陶瓷的密度密切相关,但树种不同所受影响的程度亦不同^[2]。

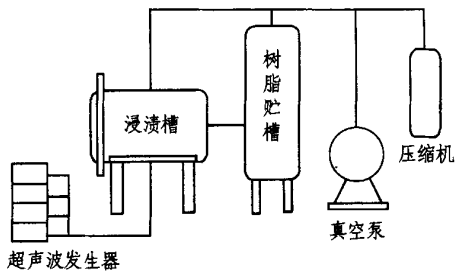


图3 超声波树脂浸渍装置

Fig. 3 Ultrasonic resin impregnating system

1.4 高温炭化

浸渍树脂后的木材,应在惰性气体的保护下高温炭化,但在这种条件下木材会热分解形成木焦油和木醋液,腐蚀加热体表面。为了防止这种现象的产生,要在焙烧炉内形成负压,以保证热分解气体及时被抽出。如果加热不均匀,将会产生皱缩、开裂和翘曲。

高温炭化装置主要包括焙烧炉和排出分解物质的真空系统。焙烧炉必须是密闭的系统;加热系统为间接加热,以保护加热体和产生均匀加热,加热体加热炉管,而炉管辐射散热均匀加热试样。真空装置包括冷凝器和真空泵,大多数热分解产物经水冷凝后成为溶液或成为含焦油的块状物,水槽可以捕捉这种分解物,也可经过冷阱(-80 ℃)或活性炭过滤。

木材陶瓷的烧结温度和加热速率与产品的性能密切相关。中密度纤维板的胶合强度和硬度也会影响木材陶瓷的强度性能。

1.5 木材陶瓷的加工

初加工的木材陶瓷多为块状产品,表面多孔而粗

糙,为满足应用要求,必须加工成所需要的形状和大小,切割和打磨都适用于木材陶瓷的加工。其中研究最多的是激光加工,其优点是加工精度高、效率高、加工表面光滑、形状容易控制、环境污染小。木材陶瓷在用激光加工时会产生热量,通过激光束对木材陶瓷加工影响的研究,现已开发出脉冲式 CO₂ 激光器,具有热应力小、无加工裂纹的特点,是有发展前景的木材陶瓷加工工具。

2 木材陶瓷的性能

木材陶瓷的性质取决于生产工艺,如原料种类、焙烧温度、树脂浸渍率、板材密度等。

1) 体积阻抗 木材陶瓷的体积阻抗与烧结温度密切相关。随着烧结温度的升高,电阻率下降,木材陶瓷从绝缘体过渡到导体,尤其是烧结温度在 700~900 ℃ 以下,木材陶瓷的导电性有急剧的变化,而超过这个范围后,其导电性随烧结温度上升的变化不显著,表现出半导体的性质。

研究发现,厚度为 4 mm 的木材陶瓷在相对湿度 15%~70% 范围内,其电阻率与湿度之间有极好的线性关系。将木材陶瓷置于潮湿的空气中 20 min 或干燥的氮气环境下 10 min,在其表面发生水分子的吸附和解吸现象,因而可以用作湿度传感器。木材陶瓷的电阻率与温度之间有较好的相关关系,可以作为温度传感器的材料,其成本很低^[8]。

2) 热容 木材陶瓷的热容比合金高,接近橡胶、陶瓷和石英。实验表明,以中密度纤维板为原料,在 800 ℃ 烧结制得的木材陶瓷,通过差热分析(DSC),随着温度从室温开始升高,热容增大,到 100 ℃ 达到最高,为 5.5 J/(g·K);温度继续升高,吸热脱水反应结束,热容急剧下降。通过热重分析(TG-DTA)表明,烧结温度越高的木材陶瓷,热分解重量损失峰值出现时的温度越高。以中密度纤维板为原料,在 900 ℃ 烧结得到的木材陶瓷,其热膨胀系数比铁和石墨小,比经过熔融后的石英略大,并且烧结温度越高,所得到的木材陶瓷的热膨胀系数越小。

3) 电学性能 木材陶瓷是多孔结构材料,能引起较大的介电损失,具有优异的电磁屏蔽效能。据研究,以废纸屑为原料的木材陶瓷对频率为 100 Hz 和 400 Hz 的电磁波的屏蔽效率分别是 30 dB 和 37 dB,而一般屏蔽材料的屏蔽效率为 30~60 dB^[5,9]。

在氩等离子体气氛下,采用射频磁电管溅射方法将碳素陶瓷沉积在玻璃或铝材基质上,可以得到陶瓷薄膜^[10,11]。以直径 100 mm、在 850 ℃ 烧结得到的木

材陶瓷作为靶材,沉积速度为 90 nm/h,输入功率为 200 W 时,实验观察到薄膜的性质随沉积温度的变化而变化。当沉积温度低于 100 ℃ 时,木材陶瓷薄膜具有绝缘特性(电阻率 $\rho > 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$)和光滑的表面,且能透过可见光(波长 $\lambda > 600 \text{ nm}$);提高沉积温度会引起电阻率急剧下降,同时薄膜表面变粗糙,有颗粒堆积。当沉积温度为 75 ℃ 时,木材陶瓷薄膜具有无定型结构;当沉积温度为 110 ℃ 时,具有结晶结构,结晶颗粒的直径为 10 μm ,带隙为 0.05 eV。表 1 是木材陶瓷的靶材(烧结温度 800 ℃)和薄膜(沉积温度为 110 ℃)的化学成分和原子重量对比,可见两者化学成分一样,只是原子重量比略有差别(由于衬底是玻璃, SiO₂ 记入背景值了)。

表 1 木材陶瓷靶材与薄膜
化学成分和原子重量比对比

Tab. 1 Comparison of chemical component and atomic weight between bulk target and deposited thin film

成分	原子重量比/ %	
	靶材	薄膜
C	97.44	92.12
NaO	1.21	2.69
MgO	0.08	0.63
Al ₂ O ₃	0.04	0.55
P ₂ O ₅	0.09	0.03
SO ₃	0.08	0.11
Cl	0.05	0.03
K ₂ O	0.61	0.33
CaO	0.40	3.46

4) 物理力学性能 木材陶瓷的硬度、抗压强度、抗弯强度、抗弯弹性模量和断裂韧性等力学性能与树脂浸渍率和烧结温度有关。以酚醛树脂浸渍密度为 0.7 g/cm³ 的 MDF 为例,当绝干增重率达到 68.9%,烧结温度为 800 ℃ 时,木材陶瓷的抗弯强度约 20 MPa,抗弯弹性模量为 4.3 GPa;烧结温度在 800 ℃ 以上时,木材陶瓷具有较高的抗压强度,但超过 2 500 ℃,抗压强度增加量不多。木材陶瓷的断裂韧性与冰相似,但断裂应变高于冰、水泥、碳化硅等脆性材料,如工艺适当,其断裂应变甚至高于金属铝材。木材陶瓷的抗压强度随树脂的浸渍率增加而增大,这主要是由于浸润细胞壁的树脂炭化后转变为玻璃碳,能够承担较高的弯曲应力^[12]。

木材陶瓷的多孔结构,使润滑油难以形成明显的油膜,这时润滑油主要起冷却作用,在与耐热材料对磨时,其摩擦系数几乎不受对磨速度的影响。据研究,在无润滑、水或油润滑下,木材陶瓷的摩擦系数大约为 0.15,在一定的接触压力范围内,磨损速率很低,

不到 $10^{-8} \text{ mm}^3 / \text{N} \cdot \text{m}$, 在应用上具有独到的特性^[13,14]。

木材陶瓷具有优良的远红外性能, 在 650°C 烧结的中密度纤维板木材陶瓷, 其远红外放射率是黑体的80%左右, 与黑体相似, 在波长为 $5 \mu\text{m}$ 时, 放射率达到峰值。^[15]

3 木材陶瓷材料的应用与展望

3.1 木材陶瓷是一种环境材料

木材陶瓷可以利用木材废料、废纸、蔗渣和果壳等为原料, 这对于垃圾资源化的利用, 减少环境污染具有重要的现实意义, 所以日本许多研究者认为木材陶瓷是一种新型的环境材料^[16]。

3.2 木材陶瓷是一种功能材料

木材陶瓷的导电性类似于半导体, 其阻抗与空气相对湿度和温度之间有较好的线性关系, 可以用于温湿度感应元件的制造。木材陶瓷又是良好的屏蔽材料。此外, 还具有独特的摩擦性能, 可以用在某些制动装置和无心磨床上。

在一定的工艺制造条件下, 材料具有很好的绝缘性, 而且能透过大于 900nm 的红外光, 可用作新型绝缘材料及红外线滤光器。木材陶瓷远红外放射率恒为80%, 这个数值远高于一般金属, 与黑体相似。可以用于微波炉、汽车油漆、纤维织物及食品干燥设备。由于人体多靠远红外线获取热量, 因此研究者认为, 木材陶瓷可以用作房屋取暖材料和保暖材料, 制作可用于寒冷地区的室内加热地板、路面防冻加热器和解冻加热器等。此外, 木材陶瓷加热器与太阳能电池相连, 可以应用于低成本的太阳能的加热系统。

3.3 木材陶瓷是一种结构材料

木材陶瓷具有较低的密度和较高的强度性能, 在应用上具独特的优势。其既可以作为增强剂添加到有机物中起增强作用, 又由于具有较高的硬度而脆性小, 可以用于易磨损部件的制造。

4 思考与建议

木材陶瓷是木材学和材料学两个学科内容交叉研究的成果, 对于新材料的开发和研究具有有益的启示。

木材陶瓷既是环保材料、功能材料, 也是结构材料。应加强研究, 但不要跟踪模仿, 而是在其性能方面开展原创性研究, 着眼于其功能上的应用开发。

参考文献:

- [1] Toshihiro Okabe, Koji Saito. Development of Woodceramics [D]. Advanced Materials'93, V/A, Ecomaterials.
- [2] Azuma Y, Kawamura S, Chiba T. Development of Woodceramics Manufacturing Device [D]. The Third International Conference on Ecomaterials, Japan, Tsukuba, 1997.
- [3] Takayuki Okayama, Toshihiro Okabe, Kouji Saito. Manufacturing Method of Woodceramics from Waster Paper [D]. The Third International Conference on Ecomaterials, Japan, Tsukuba, 1997.
- [4] Hiroyuki Endo, Kiyotaka Shibata, Kiyokazu Kasai. Fundamental Properties of the Bambooceramics [D]. The Third International Conference on Ecomaterials, Japan, Tsukuba, 1997.
- [5] Kiyotaka Shibata, Toshihiro Okabe, Kouji Saito. Electromagnetic Wave Shielding Properties of the Woodceramics Made from Wastepaper [D]. The Third International Conference on Ecomaterials, Japan, Tsukuba, 1997.
- [6] Shin Itakura, Toshihiro Okabe, Kouji Saito. Properties of Phenolic Resin Treated Wood Manufactured by Ultrasonic Wave Resin Impregnation Method [D]. The Third International Conference on Ecomaterials, Japan, Tsukuba, 1997.
- [7] Kakishita Kazuhiko, Toshikazu Suda. Woodceramics as Humidity Sensor [D]. The Fourth International Conference on Ecomaterials, Japan, Gifu, 1999.
- [8] Yoshitake Kiyozuka, Hisashi Komatuzaki, Shunzo Morita. Development of an Electromagnetic Shield Material Using Woodceramics Powder [D]. The Fourth International Conference on Ecomaterials, Japan, Gifu, 1999.
- [9] Nobukazu Kondo, Toshikazu Suda, Toshihiro Okabe. Woodceramics Thin Films [D]. The Third International Conference on Ecomaterials, Japan, Tsukuba, 1997.
- [10] Kiyokazu Kasai, Kiyotaka shibata, Hiroyuki Endo. Preparation of Woodceramics Thin Films [D]. The Third International Conference on Ecomaterials, Japan, Tsukuba, 1997.
- [11] Makoto Kano. Woodceramics. Coming up Fundamental Characteristics from its Thermal Behavior [D]. The Third International Conference on Ecomaterials, Japan, Tsukuba, 1997.
- [12] Araki S, Hata K, Tsuji J. Thermal Shock Resistance and its Reliability of Woodceramics [D]. The Third International Conference on Ecomaterials, Japan, Tsukuba, 1997.
- [13] YHikaru Sasaki, Wood-based Composites as Ecomaterials [D]. The Third International Conference on Ecomaterials, Japan, Tsukuba, 1997.
- [14] Shibata K, Okabe T, Saito K. Use of Woodceramics to Far-infrared Radiation Body [D]. The Third International Conference on Ecomaterials, Japan, Tsukuba, 1997.
- [15] Takashi Hirose, Masami Fushitani, Toshihiro Okabe. Study on Improvement of Strength Performances of Woodceramics [D]. The Third International Conference on Ecomaterials, Japan, Tsukuba, 1997.
- [16] 马荣, 乔冠军, 金志浩. 木材陶瓷的制备与性能研究 [J]. 西安交通大学学报, 1998, 32(8): 57~61.