



دانشگاه شاهرود، دانش فنی

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل

جلد بیست و پنجم، شماره چهارم، ۱۳۹۷

<http://jwfst.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/jwfst.2018.15167.1753

اثر تیمار حرارتی و اشباع اولیه چوب نراد با بوراکس بر مقاومت به آتش و رفتار حرارتی

*نوشته فاضلی^۱ و آیسونا طلایی^۲

^۱دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده مهندسی مواد و فناوری‌های نوین، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ^۲استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده مهندسی مواد و فناوری‌های نوین، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران
تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۳/۱۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۹/۰۳

چکیده

سابقه و هدف: چوب به دلیل زیبایی و در عین حال داشتن مقاومت بالا کاربردهای متعددی دارد؛ اما معایبی دارد که مصرف آن را محدود می‌کند. اصلاح چوب دانشی برای بهبود ویژگی‌های نامطلوب چوب است. اصلاح حرارتی چوب روش مفیدی برای بهبود ثبات ابعاد و افزایش مقاومت زیستی آن است. با اصلاح حرارتی مقاومت چوب در برابر آتش کاهش می‌یابد. آتش‌گیری از معایب عمده چوب است. مواد لیگنوسولوزی به دلیل بسپارهای دیواره سلولی می‌سوزند. واکنش‌های پیرولیز با افزایش دما پیش رفته و گازهای قابل اشتعال آزاد می‌شود. اشباع اولیه چوب با ترکیبات بور، راهکاری برای کاهش آتش‌گیری چوب تیمار حرارتی شده است. ترکیبات بور برای کندسوز کردن مواد سلولزی کارایی دارد. همچنین ترکیبات بور مقرون به صرفه، در دسترس، دوستدار محیط زیست و ایمن است. پژوهش حاضر با هدف بررسی اثر تیمار حرارتی و اشباع اولیه چوب نراد با بوراکس بر مقاومت به آتش و رفتار حرارتی و ثبات ابعاد آن انجام شد.

مواد و روش‌ها: نمونه‌ها به ابعاد (شعاعی) ۲۰× (مماسی) ۱۰۰× (طولی) ۱۵۰ میلی‌متر تهیه شد و با محلول آبی بوراکس با غلظت ۷ درصد به مدت ۴۰ دقیقه در سیلندر تحت فشار ۴ بار اشباع شد. تیمار حرارتی خشک در ۲ سطح دمای ۱۷۰ و ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۳ ساعت در آن صورت گرفت. شاخص‌های مقاومت به آتش شامل زمان شعله‌وری، زمان افروختگی، سطح کربونیزه و کاهش جرم مطابق استاندارد ISO 11925 بررسی شد. رفتار حرارتی با تکنیک آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA) و گرماسنجی پویایی افتراقی (DSC) در اتمسفر هوا با سرعت روبش گرمایی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه از دمای اتاق تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد بررسی شد. ثبات ابعاد نمونه‌ها با آزمون غوطه‌وری بلند مدت محاسبه شد.

یافته‌ها: با اعمال تیمار حرارتی، نمونه‌ها کاهش جرم پیدا کرد. در نمونه پیش اشباع شده با بوراکس، کاهش جرم ناشی از تیمارهای حرارتی کاهش یافت. تیمار حرارتی سبب کاهش زمان شعله‌وری شد. بوراکس سبب تأخیر در نقطه اشتعال چوب تیمار حرارتی شده گردید. ترموگرام‌های TGA نشان داد زغال باقی‌مانده در نمونه اشباع شده با بوراکس - تیمار حرارتی شده بیشتر از تیمارهای حرارتی بود. زغال همچون عایقی عمل کرده و از انتشار حرارت

*مسئول مکاتبه: anushehfazeli3731@gmail.com

جلوگیری کرد. ترموگرام‌های DSC نشان داد در نمونه اشباع شده با بوراکس- تیمار حرارتی شده نسبت به نمونه تیمار حرارتی شده، سرعت تشکیل فرآورده‌های فرار به بیشینه مقدار خود در دمای کمتری رسید. بوراکس با قرارگیری در معرض حرارت، لایه شیشه‌ای تشکیل داده و از این طریق انتقال جرم گازهای قابل اشتعال را کاهش داد. نتایج غوطه‌وری بلند مدت نشان داد تیمار حرارتی با کاهش آبدوستی نمونه‌ها سبب کاهش واکنشیدگی حجمی و جذب آب گردید. اشباع اولیه نمونه‌ها با بوراکس سبب افزایش آبدوستی و افزایش واکنشیدگی حجمی و جذب آب شد.

نتیجه‌گیری: چوب تیمار حرارتی شده مستعد آتش‌گیری شد و مقاومت آن در برابر آتش کاهش یافت. اشباع اولیه چوب نراد با بوراکس سبب تاخیر در نقطه اشتعال و زمان افروختگی و در نتیجه سبب افزایش مقاومت آن به آتش شد. سطح کربونیزه و کاهش جرم در نمونه اشباع شده با بوراکس- تیمار حرارتی شده از سایر تیمارها کمتر بود. آنالیز حرارتی نمونه‌ها حاکی از آن بود که نمونه تیمار حرارتی شده در مقایسه با نمونه اشباع شده با بوراکس- تیمار حرارتی شده، کاهش جرم ناگهانی داشت. بوراکس سبب افزایش مقاومت به تخریب حرارتی چوب اصلاح حرارتی شده، گردید و با تغییر مسیر پیرولیز چوب، سبب جلوگیری از گسترش شعله می‌گردد؛ به بیان دیگر بوراکس دمای تخریب حداکثر را کاهش داد. اشباع اولیه چوب نراد با بوراکس و تیمار حرارتی آن، سبب کاهش ثبات ابعاد در مقایسه با نمونه تیمار حرارتی شده گردید.

واژه‌های کلیدی: مقاومت به آتش، آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA)، گرماسنجی پویشی افتراقی (DSC)، ثبات ابعاد

مقدمه

فرآورده‌های چوبی و لیگنوسلولزی دارای ویژگی‌های نامطلوبی همچون بی‌ثباتی ابعاد است که از جذب رطوبت ناشی می‌شود. اصلاح چوب، نه تنها به رفع بسیاری از ویژگی‌های نامطلوب آن می‌پردازد، بلکه درصدد رفع اشکالات ناشی از فرآیندهای زیان‌آوری چون حفاظت و اصلاح با مواد شیمیایی سمی است. اصلاح چوب با روش‌های متعددی مانند اصلاح شیمیایی، حرارتی، آنزیمی و مکانیکی انجام می‌شود (۱). اصلاح حرارتی بر اساس کاهش خاصیت آبدوستی چوب است و سبب بهبود ثبات ابعاد و افزایش دوام زیستی می‌شود (۲). در طول تیمار حرارتی تغییرات چشمگیر در ترکیب شیمیایی چوب رخ می‌دهد (۳). طبق تحقیقات دلیچاتسیوز و همکاران (۲۰۰۳)، چوب تیمار حرارتی شده، مستعد

شعله‌ور شدن و سوختن می‌شود (۴). تیمار حرارتی، مقاومت به آتش چوب را کاهش می‌دهد. این پدیده به دلیل خروج ترکیبات فرار حین تیمار حرارتی است. اگرچه دما در طول تیمار حرارتی به دمای اشتعال چوب نمی‌رسد، عناصر سازنده چوب به تدریج متلاشی می‌شود و به کاهش مقاومت در برابر آتش منجر می‌شود. طبق یافته‌های پارسا پزوه و همکاران (۲۰۱۱) آتش مخرب‌ترین عامل غیربیولوژیک چوب به شمار می‌رود. در مقایسه با فساد نسبتاً آهسته توسط قارچ‌ها، حشرات و حفاران دریایی، تخریب به وسیله آتش بسیار سریع است (۵). استارک و همکاران (۲۰۱۱) اظهار داشتند که یکی از تمهیدات مهم در شرایطی که چوب به عنوان ماده خام به کار می‌رود، حفاظت آن در برابر آتش است. بسیاری از بازدارنده‌های آتش که هم اکنون مورد استفاده قرار

می‌گیرند در کاهش مشخصه‌های مختلف واکنش چوب در برابر آتش (قابلیت اشتعال، پخش گرما، گسترش شعله و...) نقش دارند. مؤثرترین مواد کندسوزکننده که تاکنون یافت شده‌اند، ترکیباتی شامل برم، کلر، فسفر و یا ترکیبی از این عناصر هستند. عناصر دیگر که اثر کندسوزکنندگی از خود نشان داده‌اند، شامل آنتیموان، بور، نیتروژن، سیلیکون و روی است (۶). کارتال و همکاران (۲۰۰۷) اظهار داشتند ترکیبات بور، گسترش شعله آتش را کم می‌کند اما ممکن است اثر معکوسی بر نم‌پذیری بگذارد. چوب تیمار شده با نمک‌های معدنی کندسوزکننده، به خصوص در رطوبت‌های نسبی زیاد، نم‌پذیر می‌شود. افزایش رطوبت تعادل این چوب‌ها به نوع ماده شیمیایی، میزان ماندگاری ماده و اندازه چوب بستگی دارد (۷). سلمان و همکاران (۲۰۱۴) بیان کردند اشباع با بوراکس قبل از تیمار حرارتی، روشی برای بهبود چوب اصلاح حرارتی شده در مقابل آتش و عوامل مخرب زیستی است (۸). اباندا و همکاران (۲۰۰۸) دریافتند بورات‌ها بی‌رنگ، بی‌بو و غیرخورنده^۱ است. عیب کاربرد آن‌ها در حفاظت چوب، حلالیت طبیعی در آب است که سبب کاهش حجم آن‌ها از چوب تیمار شده، در کاربردهای بیرونی می‌شود (۹). استانداردها، مصرف بورات‌ها را در مصارف بالای زمین که از خیسی باران مصون است، مجاز می‌داند (۱۰). ونگ و همکاران (۲۰۱۲) دریافتند پیش اشباع چوب با بورات، از تخریب همی سلولزها پیشگیری می‌کند و بدین ترتیب کاهش جرم چوب تیمار حرارتی شده را کاهش داده و سبب بهبود خواص مکانیکی می‌شود (۱۱). آنالیز حرارتی راهی مؤثر برای ارزیابی عملکرد مواد شیمیایی در برابر آتش است (۱۲). بوراکس (دی‌سدیم تترابورات پنتا

هیدرات)^۲ کندسوزکننده‌ای بسیار پرکاربرد است. بورات‌ها از قبیل بوراکس و اسید بوریک، با داشتن دمای ذوب کم، هنگامی که در معرض حرارت قرار می‌گیرند، لایه‌ای شیشه‌ای تشکیل می‌دهند. فرآورده‌های حاصل از تخریب بورات‌ها، لایه‌ای شیشه‌ای از جنس اکسید بور (B_2O_3) تشکیل داده و از این طریق انتشار فرآورده‌های فرار قابل اشتعال کم می‌شود. این سد غیرمتخلخل همچنین اجازه دسترسی به اکسیژن را به قسمت‌های داخلی چوب نداده و اکسیداسیون بی‌هوازی را درون چوب افزایش می‌دهد (۱۳). بر اساس تحقیقات اونر و همکاران (۲۰۱۶) آنالیز حرارتی راش اشباع شده با اسید بوریک و بوراکس در اتمسفر آرگون با سرعت گرمادهی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه نشان داد که تیمار با بورات‌ها، دمای تخریب حداکثر را کاهش و میزان زغال نیم‌سوز را افزایش می‌دهد واکنش‌های زغالی شدن با افزودن بورات‌ها افزایش می‌یابد (۱۲). تحقیقات بایسال (۲۰۰۲) نشان داد رفتار حرارتی کاج اشباع شده با ملامین فرمالدهید- ترکیبات بور به این صورت بود که کاج اشباع شده زودتر از شاهد تخریب نهایی می‌شود (۱۴). کاراسترجیو و فیلیپ (۲۰۰۰) بیان کردند که در تخته خرده چوب تیمار شده با بوراکس و اسید بوریک، مقاومت به حرارت افزایش می‌یابد (۱۵). در پژوهش حاضر، مقاومت به آتش و رفتار حرارتی و ثبات ابعاد چوب نراد تیمار حرارتی شده و اشباع شده با بوراکس ارزیابی گردید.

مواد و روش‌ها

چوب نراد (*Abies alba*) با چگالی 0.34 g/cm^3 از بازار چوب فروشان خریداری و به کارگاه صنایع چوب منتقل شد. ابتدا جهت رسیدن به رطوبت تعادل،

2- $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$

1- Non corrosive

نمونه‌ها به‌منظور رسیدن به رطوبت تعادل در دمای 20 ± 2 درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی 65 ± 5 درصد به مدت ۳ هفته مشروط‌سازی شد. **آزمون آتش:** نمونه‌ها به ابعاد (شعاعی) $20 \times$ (مماسی) $100 \times$ (طولی) 150 میلی‌متر تهیه و در دستگاه آزمون آتش طبق استاندارد ISO 11925 قرار گرفت. جرم اولیه نمونه‌ها با ترازوی دیجیتال با دقت $0.1/0$ گرم اندازه‌گیری شد. زاویه دهانه نازل آتش تا نمونه 45 درجه و فاصله آن تا چوب 5 میلی‌متر و به فاصله 30 میلی‌متر از لبه پایین نمونه قرار گرفت. آزمون با فشار ثابت گاز شهری به‌مدت 120 ثانیه انجام شد. زمان با کرومومتر دیجیتال با دقت $0.1/0$ ثانیه ثبت شد. شاخص‌های زمان شعله‌وری و زمان افروختگی برحسب ثانیه محاسبه شد. سطح کربونیزه برحسب سانتی‌متر مربع با نرم‌افزار ImageJ محاسبه شد. در پایان جرم نمونه‌ها اندازه‌گیری و درصد کاهش جرم محاسبه شد.

آنالیز حرارتی: از نمونه‌های شاهد، بوراکس، تیمار حرارتی 190 درجه سانتی‌گراد و تیمار بوراکس-حرارتی 190 درجه سانتی‌گراد با استفاده از چوب ساب دستی آرد چوب با اندازه مش 40 تهیه شد. آنالیز حرارتی با دستگاه TGA/DSC-1 ساخت شرکت متلر تولدو- سوئیس و سنسور ترموکوپل HSS2^۳ و ترازوی MX-1 انجام شد. منبع گاز مورد استفاده، هوا و افزایش دما در هر دو آزمایش با سرعت 10 درجه سانتی‌گراد بر دقیقه انجام شد. دستگاه به تدریج و به صورت تناوبی به آرد چوب از دمای 30 درجه سانتی‌گراد تا 600 درجه سانتی‌گراد حرارت داد. دستگاه جرم نمونه‌ها را در دماهای مختلف ثبت کرده و ترموگرام‌ها روی صفحه نمایشگر دستگاه رسم شد. داده‌های دستگاه شامل پارامترهای جرم باقی‌مانده در ترموگرام‌های TGA (برحسب

نمونه‌ها در دمای 20 ± 2 درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی 65 ± 5 درصد به مدت ۳ هفته مشروط‌سازی شد. قبل از آن که نمونه‌ها در سیلندر اشباع قرار گیرد، به‌منظور اندازه‌گیری وزن خشک، به‌مدت 24 ساعت در آون با دمای 103 ± 2 درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و سپس جرم آن‌ها با ترازوی دیجیتال توزین شد. بر اساس تحقیقات پرسین و همکاران (۲۰۱۵) اشباع چوب با ترکیبات بور با غلظت‌های مختلفی از 1 درصد تا 13 درصد انجام می‌شود (۱۶). محلول آبی بوراکس با غلظت 7 درصد آماده شد. اشباع در سیلندر فولادی تحت فشار 4 بار و به‌مدت 40 دقیقه انجام شد. نمونه‌ها در سیلندر قرار داده شد و بالای آن توری گذاشته شد تا بر اثر غوطه‌وری در آب روی سطح مایع قرار نگیرند. سپس در سیلندر بسته شد و با گریس، پیچ و مهره، آب‌بندی شد. پس از محکم کردن در سیلندر، با متصل کردن فشار قوی به شیر ورودی سیلندر، عملیات اشباع انجام شد. سپس مقادیر درصد افزایش وزن^۱ نمونه‌های اشباع شده با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد.

$$\text{WPG \%} = [(W_2 - W_1) / W_1 \times 100] \quad (\text{رابطه ۱})$$

سپس نمونه‌ها برای رسیدن به رطوبت تعادل، مجدداً در دمای 20 ± 2 درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی 65 ± 5 درصد به مدت ۳ هفته مشروط‌سازی شد. تیمار حرارتی خشک در 2 سطح دمای 170 و 190 درجه سانتی‌گراد به‌مدت 3 ساعت در آون انجام شد. نمونه‌ها در فویل پیچیده و در آون قرار داده شد. سپس مقادیر کاهش وزن^۲ با استفاده از رابطه (۲) محاسبه شد.

$$\text{ML \%} = [(W_2 - W_1) / W_1 \times 100] \quad (\text{رابطه ۲})$$

1- Weight Percentage Gain

2- Mass Loss

3- High Sensity Sensor

کاهش وزن پس از تیمار حرارتی: مطابق جدول ۱، در اثر تیمار حرارتی، نمونه‌ها کاهش وزن پیدا کرد و با افزایش دمای تیمار حرارتی کاهش وزن افزایش یافت. بر اساس تحقیقات روشه (۱۹۷۳)، تیمار حرارتی در محیط خنثی و هوای معمولی، کاهش در وزن چوب را به‌خاطر پیرولیز همی‌سلولز، سلولز و لیگنین به دنبال دارد (۱۷). در نمونه اشباع شده با بوراکس و تیمار حرارتی شده، کاهش جرم کمتری ملاحظه شد. اشباع اولیه چوب با بوراکس بر کاهش فرآیندهای هیدرولیز اسیدی طی تیمار حرارتی اثرگذار بوده و از تخریب حرارتی جلوگیری کرد. آویمی و وسترمارک (۲۰۰۵) بیان کردند اشباع با بورات به عنوان محیط فراگیر قلیایی قبل از تیمار حرارتی، سبب شد که ترکیبات بر پایه بور شدت تخریب حرارتی را کاهش دهد. این پدیده به‌علت اثر بافرکنندگی قلیا بر اسیدیته چوب بود (۱۸).

درصد) و انرژی آزاد شده به صورت پیک‌های گرمازا (بر حسب وات برگرم) در ترموگرام‌های DSC بود. غوطه‌وری بلند مدت: نمونه‌ها به ابعاد $20 \times 20 \times 20$ میلی‌متر تهیه شد. سپس همه نمونه‌ها به مدت ۲، ۲۴، ۴۸، ۱۶۸، ۳۳۶، ۵۰۴، ۶۷۲ و ۱۳۴۴ ساعت در آب مقطر غوطه‌ور شد. واکنش‌دهی حجمی، با کولیس دیجیتال با دقت ۰/۰۱ میلی‌متر و جذب آب با ترازوی دیجیتال آزمایشگاهی با دقت ۰/۰۱ گرم اندازه‌گیری شد. واکنش‌دهی در سه جهت طولی، شعاعی و مماسی اندازه‌گیری و سپس واکنش‌دهی حجمی محاسبه شد. تحلیل آماری نتایج در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۲ فاکتور با استفاده از آزمون فاکتوریل به روش تحلیل واریانس در نرم‌افزار Minitab 17 انجام شد. میانگین‌ها با گروه‌بندی توکی مقایسه شد.

نتایج و بحث

افزایش وزن پس از اشباع: درصد افزایش وزن نمونه‌ها پس از اشباع به طور میانگین ۴/۰۲ درصد محاسبه شد.

جدول ۱- کاهش وزن نمونه‌ها.

Table 1. Mass loss of samples.

کاهش وزن (درصد) Mass loss (%)	تیمارها Treatments
5.54	تیمار حرارتی ۱۷۰ HT170
2.26	بوراکس- تیمار حرارتی ۱۷۰ BHT170
5.87	تیمار حرارتی ۱۹۰ HT190
2.85	بوراکس- تیمار حرارتی ۱۹۰ BHT190

است که هنگام وقوع آتش رخ می‌دهد (۱۹). نتایج آزمون تجزیه واریانس دو طرفه نشان داد که اثر مستقل و متقابل تیمار حرارتی و اشباع با بوراکس، اثر معنی‌داری روی شعله‌وری دارد (جدول ۲).

زمان شعله‌وری: زمان شعله‌وری عبارت از مدت زمانی است که طول می‌کشد تا نمونه موردنظر شعله‌ور شود. جسکلوسکی و همکاران (۲۰۱۴) بیان کردند زمان شعله‌وری مواد قابل احتراق، بخش مهمی از فرآیندی

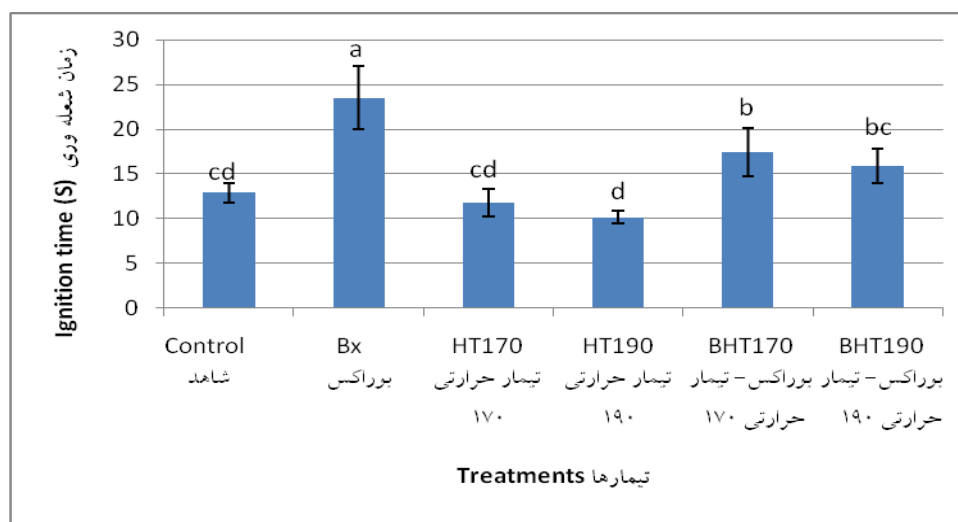
جدول ۲- تحلیل واریانس اثر مستقل و متقابل عوامل متغیر بر شاخص‌های مقاومت به آتش.

Table 2. Analysis of variance for independent and interactive effects of variable factors on fire resistance parameters.

عدد p				متغیرها
کاهش جرم	سطح کربونیزه	زمان افروختگی	زمان شعله‌وری	Variables
Mass loss	Carbonized area	Glowing time	Ignition time	
0.000	0.251	0.060	0.000	دما Temperature
0.000	0.000	0.000	0.000	اشباع Impregnation
0.000	0.037	0.358	0.024	دما × اشباع Temperature × Impregnation

شده، آتش‌گیری را افزایش می‌دهد و تیمارهای حرارتی در دماهای بالاتر، باعث افزایش سرعت سوختن می‌شود (۲۰). یافته‌های جانا (۲۰۱۳) نیز مویید این مطلب بود (۲۱). چوب تیمار حرارتی شده، ترکیبات فرار متصاعد کرده و لیگنین و پلی‌ساکارید را تخریب کرده که با شعله‌وری و سوختن چوب ارتباط دارد (۲۲). طبق نتایج مارتینکا (۲۰۱۳)، در چوب تیمار حرارتی شده، بخشی از ترکیبات آتش‌گیر از دست رفته است و احتمالاً به این دلیل زمان شعله‌وری کاهش داده می‌شود (۲۳).

اشباع با بوراکس باعث به تأخیر افتادن زمان شعله‌وری و جلوگیری از گسترش شعله شد (شکل ۱). با افزایش دمای تیمار حرارتی، زمان شعله‌وری به صورت معنی‌داری کاهش یافت. در اثر اشباع با بوراکس، زمان شعله‌وری نیز افزایش معنی‌داری نشان داد. در نمونه‌های اشباع شده با بوراکس، بیشترین زمان شعله‌وری به میزان ۲۳/۵۲ ثانیه مشاهده شد. کمترین زمان شعله‌وری به میزان ۱۰/۱۵ در تیمار حرارتی ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد ملاحظه شد. تیمار حرارتی، زمان شعله‌وری را کاهش داد. طبق تحقیقات چکوسکا و همکاران (۲۰۱۷) چوب تیمار حرارتی



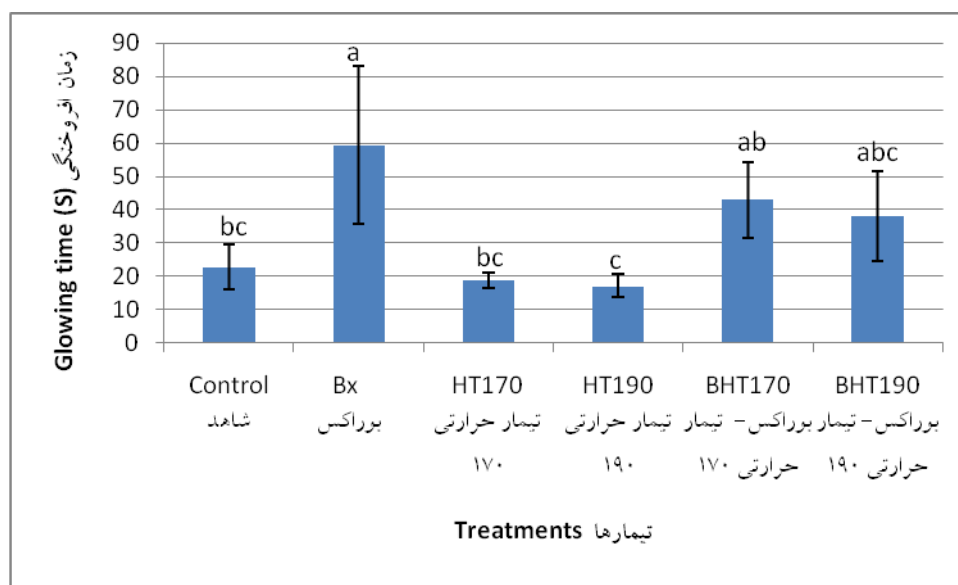
شکل ۱- اثر اشباع با بوراکس و تیمار حرارتی بر زمان شعله‌وری.

(حروف انگلیسی معرف گروه‌بندی توکی است.)

Figure 1. The effect of borax and heat treatment on ignition time. (English letters indicate Tukey grouping)

بوراکس به میزان ۵۹/۳۳ ثانیه به دست آمد. با افزایش دمای تیمار حرارتی، زمان افروختگی کاهش یافت؛ به طوری که کمترین زمان افروختگی در نمونه‌های تیمار حرارتی ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد به میزان ۱۷/۰۹ ثانیه مشاهده شد.

زمان افروختگی: افروختگی سوختن بدون شعله است و وابسته به اکسیژن اتمسفر است (۲۴). از نظر آماری اثر مستقل اشباع با بوراکس و تیمار حرارتی بر زمان افروختگی معنی‌دار و اثر متقابل آنها بی‌معنی بود. اشباع با بوراکس باعث تأخیر در زمان افروختگی شد. بیشترین زمان افروختگی در نمونه‌های اشباع شده با



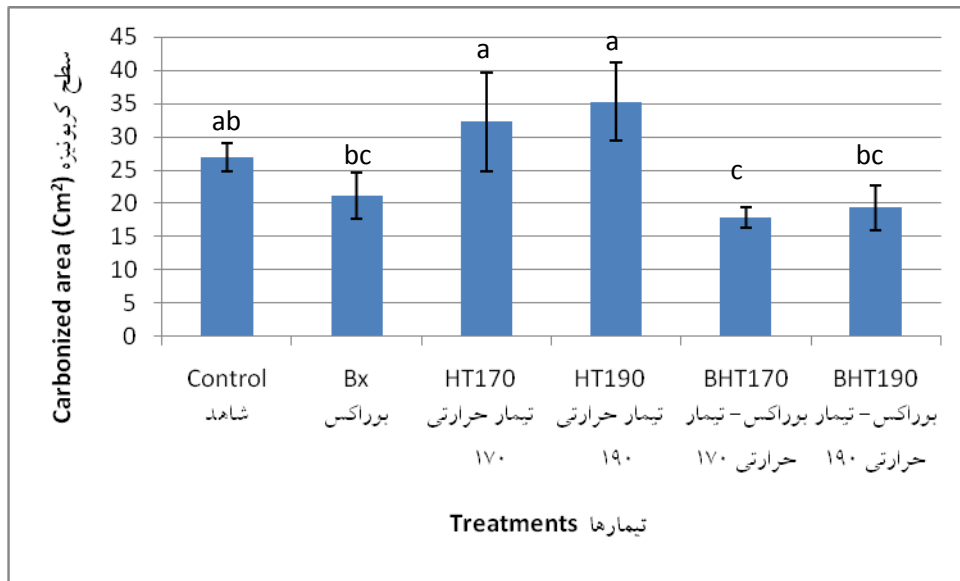
شکل ۲- اثر اشباع با بوراکس و تیمار حرارتی بر زمان افروختگی.

(حروف انگلیسی معرف گروه‌بندی توکی است.)

Figure 2. The effect of borax and heat treatment on glowing time. (English letters indicate Tukey grouping)

در تیمار حرارتی ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد و کمترین آن در تیمارهای ترکیبی مشاهده شد. نتایج تحلیل آماری بیانگر تفاوت قابل توجهی بود؛ به طوری که با افزایش دمای تیمار حرارتی سطح کربونیزه افزایش یافت و بیشترین میزان آن در تیمار حرارتی ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد به میزان ۳۵/۲۵ سانتی‌متر مربع مشاهده شد؛ اما در اثر اشباع با بوراکس، سطح کربونیزه کاهش پیدا کرد که نشان دهنده تأثیر مثبت آن بود (شکل ۳).

سطح کربونیزه: اگرچه دمای تیمار حرارتی اثر معنی‌داری بر روی سطح کربونیزه شده نداشت اما اثر متقابل اشباع با بوراکس و تیمار حرارتی در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی‌دار بود. با افزایش دمای تیمار حرارتی و اشباع با بوراکس سطح کربونیزه شده کاهش یافت. دما به تنهایی اثر معنی‌داری بر سطح کربونیزه نمونه‌ها نداشت؛ اما در حضور عامل بوراکس، این اثر معنی‌دار شد. بیشترین سطح کربونیزه



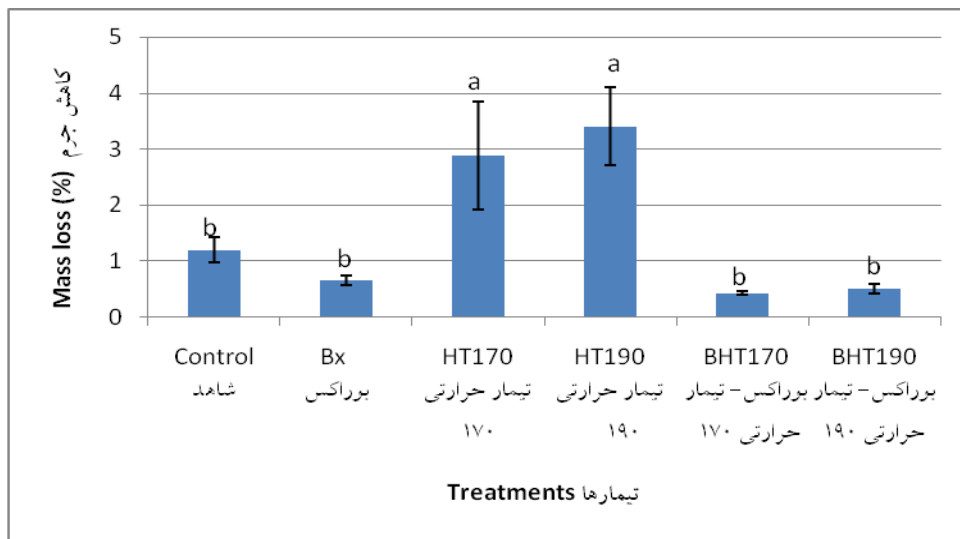
شکل ۳- اثر اشباع با بوراکس و تیمار حرارتی بر سطح کربونیزه.

(حروف انگلیسی معرف گروه‌بندی توکی است.)

Figure 3. The effect of borax and heat treatment on carbonized area. (English letters indicate Tukey grouping)

سانتی‌گراد بیشترین درصد کاهش جرم را به میزان ۳/۴۰ درصد داشت. کمترین کاهش جرم در تیمار بوراکس- حرارتی ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد به میزان ۰/۴۳ درصد مشاهده شد.

کاهش جرم: اثر مستقل و متقابل تیمار حرارتی و اشباع اولیه با بوراکس بر روی مقادیر کاهش جرم معنی‌دار بود. با افزایش دما، کاهش جرم افزایش یافت. در حالی‌که اشباع با بوراکس از کاهش جرم نمونه‌ها کاست. نمونه‌های تیمار حرارتی ۱۹۰ درجه



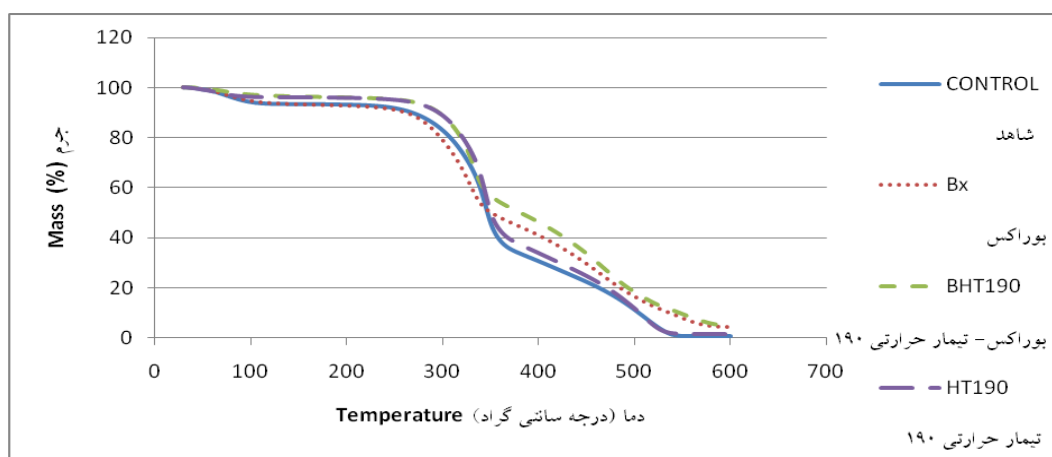
شکل ۴- اثر اشباع با بوراکس و تیمار حرارتی بر درصد کاهش جرم.

(حروف انگلیسی معرف گروه‌بندی توکی است.)

Figure 4. The effect of borax and heat treatment on mass loss. (English letters indicate Tukey grouping)

بوراکس- حرارتی ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد، دیرتر از سایر تیمارها تخریب ۵۰ درصد شد. جرم باقی‌مانده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد در تیمار شاهد و تیمار حرارتی ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد، ۱۲ درصد بود؛ اما در تیمار بوراکس و تیمار بوراکس- حرارتی ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب ۱۷ درصد و ۱۸ درصد بود که به معنی کربونیزه شدن کمتر آن‌ها است. مطابق شکل ۶، دمای تخریب اولیه نمونه شاهد از سایر تیمارها کمتر بود. تخریب اولیه نمونه شاهد عملاً از دمای ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد شروع شد. در اثر اشباع بوراکس، این دما به دماهای بالاتر منتقل شده و تخریب اولیه در دمای ۲۳۵ درجه سانتی‌گراد رخ داد؛ اشباع با بوراکس، نقطه شروع تخریب اولیه را به تعویق انداخت. آزمون آتش هم مویید این مسئله بود زیرا نمونه اشباع شده با بوراکس نسبت به شاهد در دماهای بالاتری مشتعل شد. این نتایج با یافته‌های اونر و همکاران (۲۰۱۶) مطابقت داشت (۱۲). نمونه اشباع شده با بوراکس نسبت به شاهد، زودتر به دمای تخریب نهایی رسید. کاهش جرم نهایی در نمونه‌های تیمار شده با بوراکس زودتر رخ داد و این مشاهدات با نتایج تحقیقات بایسال (۲۰۰۲) مطابقت داشت (۱۴). نمونه اشباع شده با بوراکس- تیمار حرارتی شده سریع‌تر از نمونه تیمار حرارتی شده تخریب نهایی گردید. طبق تحقیقات راول (۱۹۹۱) به دنبال تخریب حرارتی چوب، همی‌سلولزها زودتر از همه تجزیه می‌شوند. سپس سلولز و لیگنین هم نهایتاً به زغال تبدیل می‌شوند. زغال همچون عایقی عمل کرده و انتشار حرارت را به تاخیر می‌اندازد، در نتیجه از تخریب بیشتر چوب جلوگیری می‌کند (۲۵).

تحلیل ترموگرام‌های TGA و DSC: مطابق شکل ۵ با افزایش دما، جرم نمونه کاهش یافت. نمونه تیمار حرارتی شده در مقایسه با نمونه اشباع شده با بوراکس- تیمار حرارتی شده کاهش جرم ناگهانی داشت. کاهش جرم شدید در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد، ناشی از فرآیند پیرولیز فعال و ناگهانی است. بخش عمده‌ای از فاز جامد که مواد تشکیل دهنده دیواره سلولی است، در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به فاز گازی قابل اشتعال تبدیل می‌شود. بخش عمده این گازها در دمای ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد خارج می‌شود. به نظر می‌رسد کاهش جرم اولیه، به دلیل خروج مواد استخراجی فرار و تبخیر تدریجی رطوبت باشد. کاهش جرم در نمونه شاهد با شدت بیشتر و در دمای کمتری نسبت به تیمار بوراکس صورت گرفت. بیشترین جرم باقی‌مانده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، در تیمار بوراکس- حرارتی ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد دیده شد. با تیمار حرارتی بخشی از کربوهیدرات‌ها تخریب می‌شود و در مطالعه رفتار حرارتی بخشی از پایداری حرارتی مربوط به پایداری سلولز است و در اثر تخریب آن، شیب کاهش جرم تندتر شده است که نشان دهنده پایداری حرارتی کمتر در نمونه تیمار حرارتی شده می‌باشد. اما در تیمار بوراکس- حرارتی ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد رفتار حرارتی در نمودار TGA تقریباً مشابه تیمار بوراکس بود؛ به طوری که در نمودار TGA تیمار بوراکس، دمای تخریب ۵۰ درصد از نمونه‌ها (T_{50} درصد) در ۳۵۲ درجه سانتی‌گراد رخ داد. اما در نمونه شاهد در ۳۴۵ درجه سانتی‌گراد و در تیمار بوراکس- حرارتی ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد در دمای ۳۸۰ درجه سانتی‌گراد نصف وزن از بین رفته؛ که نشان می‌دهد تیمار

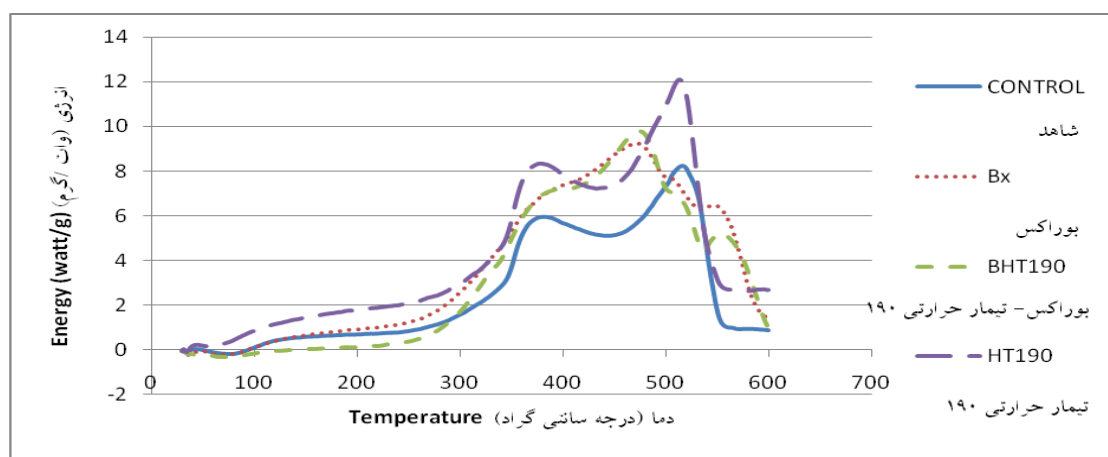


شکل ۵- ترموگرام‌های TGA.
Figure 5. TGA thermograms.

جدول ۳- خواص حرارتی نمونه‌ها.

Table 3. Thermal properties of specimens.

تیمارها Treatments	دمای تخریب اولیه (درجه سانتی‌گراد) T_i	دمای تخریب نهایی (درجه سانتی‌گراد) T_F	دمای تخریب ۵۰ درصد (درجه سانتی‌گراد) $T_{%50}$	زغال باقی مانده (درصد) $W_{500\text{ }^\circ\text{C}}$
شاهد Control	230	520	345	12
بوراکس Bx	235	472	352	17
تیمار حرارتی ۱۹۰ HT190	250	515	350	12
بوراکس- تیمار حرارتی ۱۹۰ BHT190	234	473	380	18



شکل ۶- ترموگرام‌های DSC.
Figure 6. DSC thermograms.

ثبات ابعاد: اثر مستقل دما بر واکنشیدگی حجمی ۲ و
معنی‌دار نشان داد؛ به طوری که با افزایش دمای تیمار
۱۳۴۴ ساعت در سطح اعتماد ۹۵ درصد اختلاف
حرارتی، واکنشیدگی حجمی کاهش یافت. اثر مستقل

بود؛ به طوری که بین نمونه اشباع نشده با اشباع شده اختلاف معنی دار ملاحظه شد. تحلیل واریانس اثر متقابل دما و بوراکس بیانگر تأثیر معنی دار این عوامل در سطح اطمینان ۹۵ درصد بر جذب آب ۲ و ۱۳۴۴ ساعت بود؛ به طوری که اثر دما بر جذب آب وابسته به تیمار بوراکس بود؛ با افزایش دمای تیمار حرارتی جذب آب به طور معنی دار کاهش یافت و با افزایش بوراکس جذب آب به طور معنی دار افزایش یافت.

بوراکس بر واکنشیدگی حجمی ۱۳۴۴ ساعت معنی دار بود؛ بدین معنا که در اثر اشباع با بوراکس، واکنشیدگی حجمی بلندمدت افزایش معنی داری نشان داد. اثر متقابل تیمار حرارتی و بوراکس بر واکنشیدگی حجمی کوتاه مدت و بلندمدت معنی دار نبود. اثر مستقل دما بر جذب آب ۲ و ۱۳۴۴ ساعت معنی دار بود؛ به طوری که بین نمونه شاهد و نمونه تیمار حرارتی شده اختلاف معنی دار ملاحظه شد. اثر مستقل بوراکس بر جذب آب کوتاه مدت و بلندمدت نمونه‌ها معنی دار

جدول ۴- تحلیل واریانس اثر مستقل و متقابل عوامل متغیر بر واکنشیدگی حجمی و جذب آب.

Table 4. Analysis of variance for independent and interactive effects of variable factors on volumetric swelling and water absorption.

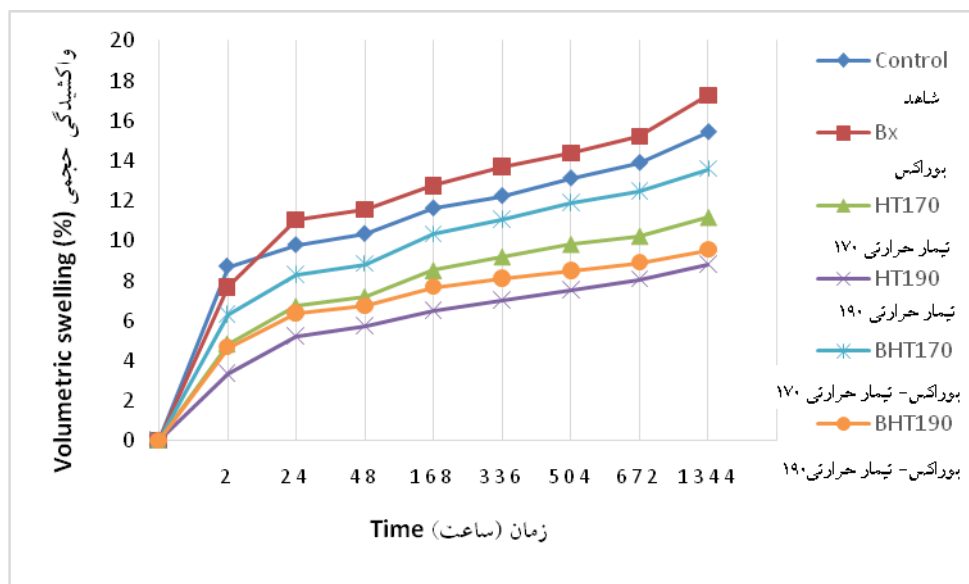
عدد p				متغیرها
جذب آب ۱۳۴۴	جذب آب	واکنشیدگی حجمی ۱۳۴۴	واکنشیدگی حجمی	Variables
ساعت Water absorption 1344 hours	۲ ساعت Water absorption 2 hours	ساعت Volumetric swelling 1344 hours	۲ ساعت Volumetric swelling 2 hours	
0.004	0.000	0.000	0.000	دما Temperature
0.000	0.000	0.001	0.231	اشباع Impregnation
0.003	0.000	0.317	0.069	دما × اشباع Temperature × Impregnation

سبب کاهش جذب آب می‌شود (۲۸). راول و همکاران (۲۰۰۰) اظهار داشتند که طی تیمار حرارتی، لیگنین نرم شده و منافذ دیواره سلولی را مسدود می‌کند (۲۹). در نتیجه مقدار آب وارد شده به ساختار چوب کاهش پیدا کرده و ثبات ابعاد چوب بهبود می‌یابد. بیشترین واکنشیدگی حجمی در نمونه اشباع شده با بوراکس مشاهده شد که علت آن را می‌توان به افزایش رطوبت تعادل چوب و افزایش آبدوستی آن در اثر اشباع با مواد ضد آتش نسبت داد. کارتال و همکاران (۲۰۰۷) با بررسی جذب آب چوب اشباع شده با بوراکس و تیمار حرارتی شده در دماهای ۱۸۰ و ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد، نشان دادند که نمونه تیمار

هاکو و همکاران (۲۰۰۵) گزارش کردند که تیمار حرارتی باعث اصلاح شیمیایی ترکیبات دیواره سلولی می‌شود. این اصلاحات ساختاری دیواره سلولی طی حرارت‌دهی، نقش مهمی در خاصیت آب‌گریزی چوب ایفا می‌کند (۲۶). تیمار حرارتی باعث افزایش اندازه منافذ و تعداد منافذ دیواره سلولی می‌شود (۲۷). همچنین سبب کاهش پایگاه‌های جذب آب شده و سبب کاهش واکنشیدگی می‌شود. نتایج تحقیقات پودگورسکی و همکاران (۲۰۰۰) حاکی از آن بود که کاهش در ظرفیت جذب آب مربوط به کاهش تعداد گروه‌های هیدروکسیل دیواره سلولی است. تیمار حرارتی با کاهش رطوبت تعادل چوب،

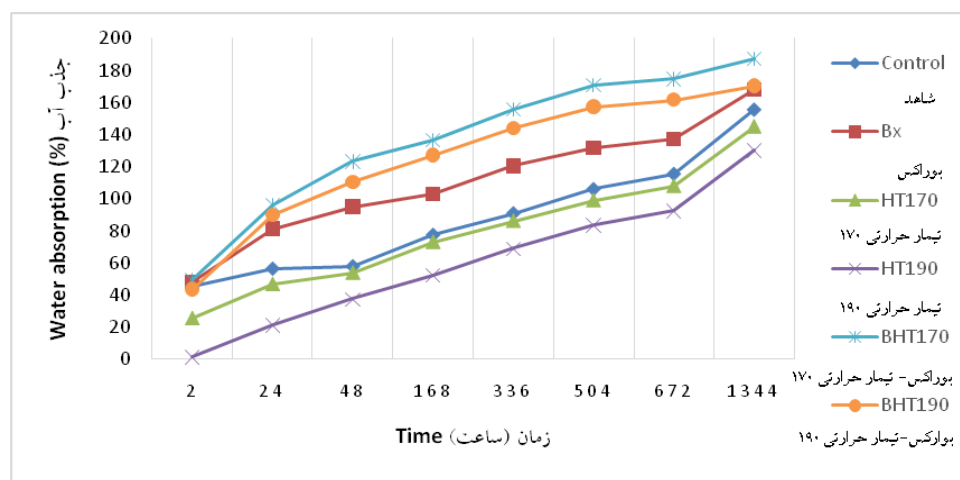
افزایش جذب آب شد (۷). این یافته‌ها با نتایج حاصل از این پژوهش مطابقت داشت.

حرارتی شده، کاهش جذب آب داشت و از طرفی ترکیبات بور، با افزایش نم پذیری چوب، سبب



شکل ۷- واکنش حجمی بلند مدت.

Figure 7. Long term volumetric swelling.



شکل ۸- جذب آب بلندمدت.

Figure 8. Long term water absorption.

حرارتی و اشباع اولیه چوب نراد با بوراکس سبب تأخیر در نقطه اشتعال و زمان افروختگی و در نتیجه افزایش مقاومت در برابر آتش شد. آنالیز حرارتی نشان داد که بوراکس سبب افزایش مقاومت به تخریب حرارتی چوب تیمار حرارتی شده، گردید و

نتیجه‌گیری

با تیمار حرارتی، مواد استخراجی و بخشی از همی‌سلولزها و سلولز تخریب شد که سبب کاهش مقاومت چوب در برابر آتش گردید. با افزایش دمای تیمار حرارتی، زمان شعله‌وری کاهش یافت. تیمار

تغییر داد؛ به طوری که سبب تأخیر در نقطه اشتعال، افزایش مقاومت در برابر آتش و کندسوزی آن شد. این امر امتیاز بزرگی در فرآیند مصرف چوب محسوب می‌شود.

با تغییر مسیر پیرولیز چوب و افزایش زغال باقی‌مانده، سبب جلوگیری از گسترش شعله شد. اشباع اولیه چوب تیمار حرارتی شده با بوراکس، سبب کاهش ثبات ابعاد آن در مقایسه با نمونه تیمار حرارتی شده گردید. به صورت نتیجه‌گیری کلی می‌توان گفت بوراکس رفتار حرارتی چوب تیمار حرارتی شده را

منابع

- 9- Obanda, D.N., Shpe, F.T., and Barnes, H.M. 2008. Reducing leaching of boron based wood preservatives- a review of research. *Bioresource Technol.* 99: 7312-7322.
- 10- Lloyd, J.D., Fogel, J.L., and Vizel, A. 2001. The use of Zirconium as an inert fixative for borates in preservation. *International Research Group on Wood Preservation. IRG Secretariat, Stockholm, Sweden.*
- 11- Wang, W., Cao, J., Cui, F., and Wang, X. 2012. Effect of PH on chemical components and mechanical properties of thermally modified wood, "Wood and Fiber Science, 44(1): 46-53.
- 12- Uner, I.H., Devenci, I., Baysal, E., Turkoglu, T., Toker, H., and Peker, H. 2016. Thermal analysis of oriental beech wood treated with some borates as fire retardants. *Maderas. Ciencia y tecnologia*, 18(2): 293-304.
- 13- Uysal, B., and Ozciftci, A. 2004. The effects of impregnation chemicals on combustion properties of laminated wood material. *Combustion Science and Technology*, 176(1): 117-133.
- 14- Baysal, E. 2002. Determination of oxygen index levels and thermal analysis of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) impregnated with melamine formaldehyde-boron combination. *Jornal of fire science*, 20(5): 373-389.
- 15- Karastergiou, P.S., and Philippou, J.L. 2000. Thermogravimetric analysis of fire retardant treated particleboards. *Wood and fire safety*. Pp: 385-394.
- 16- Percin, O., Sofuoglu, S.D., and Uzun, O. 2015. Effects of Boron Impregnation and Heat Treatment on some mechanical
- 1- Militz, H. 1991. The improvement of dimensional stability and durability of wood through treatment with non-catalysed acetic acid anhydride. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 49: 147-152.
- 2- Sailer, M., Rapp, A.O., Leithoff, H., Peek, R.D. 2000. Upgrading of wood by application of an oil heat treatment. *Holz als RohWerkstoff*. 58(1/2): 15-22.
- 3- Kamdem, D.P., Pizzi, A., and Jermannaud, A. 2002. Duribility of heat-treated wood. *Holz Roh Werkst.* 60(1): 1-6.
- 4- Delichatsios, M., Paroz, B., and Bhargava, A. 2003. Flammability properties for charring materials, *Fire Safety J.* 38(3): 219- 228. DOI: 10.1016/S0379- 7112 (02) 00080-2.
- 5- Parsapajouh, D., Faezipour, M., and Taghiyari, H. 2011. Industrial timber preservation, 5th Ed., Tehran University Publications, Tehran, 657p. (In Persian)
- 6- Stark, N.M., White, R.H., Mueller, S.A., and Osswald, T.A. 2010. Evaluation of various fire retardants for use in wood flour-polyethylene composites, *Polymer Degradation and Stability*. 95: 1903-1910.
- 7- Kartal, S.N., Hwang, W.J., and Imamura, Y. 2007. Water absorption of boron-treated and heat-modified wood. *J Wood Sci.* 53: 454-457.
- 8- Salman, S., Petrisans, A., Thevenon, M.F., Dumarcay, S., Perrin, D., Pollier, B., and Gerardin, P. 2014. Development of new wood treatments combining boron impregnation and thermo modification: effect of additives on boron leacheability. *Eur. J Wood Prod.* 72: 355-365.

- 23- Martinka, J., Tomas, C., Kral, J., and Balog, K. 2013. An Examination of the Behaviour of Thermally Treated Spruce Wood under Fire Conditions. *Wood research*. 58(4): 599-606.
- 24- Mohebbi, B., Talaii, A., and Kazemi Najafi, S. 2007. Influence of acetylating on fire resistance of beech plywood. *Materials Letters*, 61: 359-362. (In Persian)
- 25- Rowell, R.M. 1991. Chemical modification of wood. Cited in *wood and cellulose chemistry*, New York marcel dekker Inc.chap. 15: 709-756.
- 26- Hakkou, M., Petrisans, M., El Bakali, I., Gerardin, P., and Zoulalian, A. 2005. Wettability changes and mass loss during heat treatments of wood. *Holzforschung.*, 59: 35-3.
- 27- Hill, C. 2006. *Wood Modification - Chemical, Thermal and other processes*, John Wiley and Sons press, England.
- 28- Podgorski, L., Chevet, B., Onic, L., and Merlin, A. 2000. Modification of wood wettability by plasma and corona treatments. *International journal of Adhesion and Adhesivees*. 20(2): 103-111.
- 29- Rowell, R., Lange, S., and Davis, M. 2000. In: Evans, P.D. (ed) Proceedings of 5th Pacific Rim bio-based composites symposium, Canberra, Australia, December 10-13, 2000. ACIAR Proceedings, Pp: 425-438.
- properties of Oak (*Quercus petraea* Libel.) wood. *Bioresources* 10(3): 3963-3978.
- 17- Rusche, H. 1973. Thermal degradation of wood at temperatures up to 200°C. Part II. Reaction kinetics of loss of mass during heat treatment of wood. *Holz als Roh-und Werkstoff.*, 31: 8. 307-312.
- 18- Awoyemi, L., and Westermark, U. 2005. Effects of borate impregnation on the response of wood strength to heat treatment. *Wood Sci Technol*, 39: 484-491.
- 19- Jaskolowski, W., Ogrodnik, P., and Chmielewska, A.L. 2014. The study of time to ignition of woods under external heat flux by piloted ignition and autoignition. *Forestry and Wood Technology* NO. 86: 133-137.
- 20- Cekovska, H., Gaff, M., Osvald, A., Kacik, F., Kubs, J., and Kaplan, L. 2017. Fire resistance of thermally modified spruce wood. *Bioresource*.12(1): 947-959.
- 21- Jana, M. 2013. Fire Safety Properties of Heat Treated Wood. *Research journal of recent sciences*. 2(12): 80-82.
- 22- Manninen, A.M., Pasanen, P., and Holopainen, J.K. 2002. Comparing the VOC emissions between air-dried and heat treated Scots pine wood, *Atmos. Environ.* 36(11): 1763-1768. DOI: 10.1016/S1352-2310(02) 00152-8.



Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources

J. of Wood & Forest Science and Technology, Vol. 25 (4), 2018

<http://jwfst.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/jwfst.2018.15167.1753

The effect of heat treatment and primary impregnation of Fir wood with borax on the fire resistance and thermal behavior

*A. Fazeli¹ and A. Talaei²

¹M.Sc. Graduated, Dept., of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Materials Engineering and New Technologies, Shahid Rajaee Teacher Training University, Tehran, ²Assistant Prof., Dept., of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Materials Engineering and New Technologies, Shahid Rajaee Teacher Training University, Tehran

Received: 06/01/2018; Accepted: 11/24/2018

Abstract

Background and objectives: The wood is used for its aesthetic appearance and at the same time its high mechanical strength, but it also has some disadvantages that limit its application. Wood modification is a science to improve undesirable properties of wood. Thermal modification is a useful method to develop dimensional stability and biological resistance. Heat treatment degrades the fire resistance of wood. The main disadvantage of wood is its flammability. Lignocellulosic burns because the cell wall polymers undergo pyrolysis reactions with increasing temperature to give off flammable gasses. Primary impregnation of wood with borates has been found to reduce flammability of thermally modified wood. Boron compounds work efficiently as the fire retardant for cellulosic materials. Boron compounds are recognized as inexpensive, easily applicable and environmentally safe preservatives. The aim of this study was to investigate the effect of heat treatment and primary impregnation of Fir wood with borax on the fire resistance, thermal behavior and dimensional stability.

Materials and methods: Specimens were prepared to dimensions of 150 (L) × 100 (T) × 20 (R) mm and were impregnated with %7 aqueous solution of borax for 40 minutes at the pressure of 4 bars. Heat treatment was carried out at the temperatures of 170 °C and 190 °C in oven for 3 hours. Specimens were prepared according to ISO 11925 standard specifications to measure fire retarding properties including ignition time, glowing time, carbonized area and mass loss within the burning process. Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) were carried out under air at a heating rate of 10 °C/min. The temperature was heated from the room temperature up to 600 °C. Long-term dimensional stabilities were measured.

Results: Heat treatment of specimens caused mass loss. The impregnation of wood with borax reduced the mass loss during heat treatment. Heat treatment decreased ignition time. Borax postponed the ignition time of thermally modified wood. TGA thermograms showed that residual char amount was increased in borax preimpregnated-heat treated specimens compared with thermally modified specimens. Char provided insulation and also inhibited propagation of heat. DSC thermograms determined that for borax reimplanted-heat treated specimens rate of formation of the volatile products reached its maximum at a lower temperature in comparison to thermally modified specimens. During the heat exposure borax formed glassy films on the wood that may inhibit mass transfer of combustible gases. Long-term immersion results confirmed that volumetric swelling and water absorption of thermally modified specimens decreased due to enhancement of hydrophobicity. Volumetric swelling and water absorption of borax preimpregnated specimens increased due to enhancement of hydrophilicity.

*Corresponding author: anushehfazeli3731@gmail.com

Conclusion: Thermally modified wood was susceptible to burning and its fire resistance was decreased. Primary impregnation of Fir wood with borax postponed ignition time and glowing time and eventually increased fire resistance. The lowest carbonized area and mass loss was obtained in borax preimpregnated-heat treated specimens. Thermal analysis showed sharp mass loss for thermally modified wood in comparison to borax preimpregnated-heat treated specimens. Borax increased the resistance of thermally modified wood to thermal degradation and altered pyrolysis route of wood and led to the inhibition of the flame spread. In other words borax decreased the Tmax (maximum degradation temperature). Borax preimpregnated-heat treated specimens of Fir wood decreased dimensional stability in comparison to thermally modified wood.

Keywords: Fire resistance, Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Dimensional stability.