

应用技术

ACQ处理南方松的金属腐蚀性

高巍, 曹金珍, 王望

(北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083)

摘要: 测定经不同配比ACQ防腐剂处理的南方松的金属腐蚀性。结果表明, ACQ处理材对Q235A钢和热镀锌钢有较强的腐蚀性, 对红铜的腐蚀性极小, 对304不锈钢几乎没有腐蚀性; 防腐剂中氧化铜的质量分数, 是影响ACQ处理材对Q235A钢和热镀锌钢腐蚀的主要因素。

关键词: ACQ; 木材防腐剂; 南方松; 金属腐蚀

中图分类号: TS6; S782.33

文献标识码: B

文章编号: 1001-8654(2010)05-0045-03

Effect of Southern Pine Treated with Ammoniacal Copper Quaternary(ACQ) Preservatives on Metal Corrosion

GAO Wei, CAO Jin-zhen, WANG Wang

(College of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: In this study, the effects of southern pine treated with different ammoniacal copper quaternary (ACQ) preservative formulations on metal corrosion were investigated. The results showed that wood treated with ACQ preservative had little corrosion effect on 304 stainless steel and red brass. However, concentrated copper oxide had a remarkably corrosive influence on Q235A steel and hot zinc galvanized steel when contacted with ACQ treated wood.

Key words: ACQ; wood preservative; southern pine; metal corrosion

当木材制品用于潮湿环境时, 会对与其接触的金属构件产生腐蚀, 从而影响金属连接件和木材的使用寿命^[1]。特别是近年来, 胺/氨溶铜季铵盐(ACQ)防腐剂发展迅速, 其配方中引入了铜等金属元素, 使得防腐处理木制品对金属的腐蚀性问题尤为突出。

已有的研究表明, 木材防腐剂对金属的腐蚀性 with 防腐处理材不同。在防腐处理材中, 铜离子与木材组分反应, 形成新的化合物沉淀在木材中, 且有研究表明, 防腐剂的金属腐蚀率与防腐处理材的金属腐蚀率, 并没有相关性, 用木材防腐剂模拟防腐处理木材对金属的腐蚀性不尽合理^[2-3]。

鉴于上述原因, 笔者在研究了ACQ对金属的腐

蚀性的同时^[4], 也通过试验, 考察了不同配比ACQ处理的南方松对金属的腐蚀性, 以期为用户降低防腐处理材对金属连接件的腐蚀, 提供技术依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 金属材料 ①Q235A钢; ②红铜; ③热镀锌钢; ④304不锈钢。规格(长×宽)50 mm×25 mm。厚度: Q235A钢为1.8 mm, 其余3种金属材料均为1.0 mm, 市售。每组3个试样。

2) 试材 南方松(*Pinus spp.*), 边材, 无明显缺陷, 规格(长×宽×厚)89 mm×38 mm×19 mm, 产地美国。

3) 试剂 ①碱式碳酸铜($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), ACQ溶液的铜源; ②单乙醇胺(MEA), 分析纯, 溶剂; ③二甲基双癸基氯化铵(DDAC), 70%, ACQ溶液的主要成分, 市售。

收稿日期: 2009-12-21; 修改日期: 2010-07-30

基金项目: 全国博士学位论文作者专项资金资助项目(200352)。

作者简介: 高巍(1985—), 女, 北京林业大学材料科学与技术学院硕士研究生。

通讯作者: 曹金珍, 女, 北京林业大学材料科学与技术学院教授。

4) 防腐剂 将碱式碳酸铜粉末溶于单乙醇胺(MEA)溶液中,并加入 70% 的 DDAC,搅拌均匀后用去离子水稀释,备用。

1.2 试验装置

磁力搅拌器;PhoenixX 射线荧光光谱仪,德国 Spectro 公司;真空加压浸注设备,自制;MHGB-80CAUB 型恒温恒湿箱。

1.3 试验设计

参照 AWP A P5-08《Standard for waterborne preservatives》对常用防腐剂及其处理材载药量的规定,设置 3 个因素,按正交设计配制,如表 3 所示。

单因素对照组选取:①以 CuO(质量分数 0.53%)与 MEA 的质量比为 1:2.7,配制成乙醇胺铜(CuEA)溶液;②质量分数为 1.43% 的 MEA 溶液;③质量分数为 0.27% 的 DDAC 溶液。

1.4 方法与检测

1) 浸注处理 采用满细胞真空加压浸注法。

① 将试材置于真空加压处理罐中;

② 抽真空至-0.1 MPa,保持 20 min,吸入处理液;

③ 加压至 0.5 MPa,保压 40 min;

④ 将试件取出后包膜,在室温下放置 2 d,使处理液在木材中充分固着。

2) 金属腐蚀性能检测 参照 AWP A E12-08《Standard method for determining corrosion of metal in contact with treated wood》进行。

① 将金属表面磨平,并用乙醇-丙酮溶液清洗后,置于 40 ℃ 的烘箱中 12 h,测量试件尺寸和质量;

② 将处理材置于 23 ℃,65% 的恒温恒湿箱中至恒重,在试件上钻 2 个直径为 7 mm 的孔,两孔间的距离为 54 mm,与试件侧边和末端的距离相等;

③ 将试件置于(49±3) ℃、(90±3)% 恒温恒湿箱中直至恒重,将金属试件夹在 2 个木材试件之间进行组装,并用尼龙螺钉紧固;

④ 将木材-金属组件暴露于(49±3) ℃、(90±3)% 的恒温恒湿箱中 778 h;

⑤ 清洗试件,再用砂纸去除金属表面剩余的腐蚀产物;

⑥ 用清水冲洗试件后,置于烘箱中 12 h,测质量,计算金属腐蚀率,并与未处理材接触的金属对比。

2 结果与讨论

2.1 单组分溶液处理南方松的金属腐蚀性

单组分溶液处理南方松的金属腐蚀率(表 1)。

表 1 单组分溶液处理南方松材的金属腐蚀率

Tab. 1 Corrosion rate of different metals when in contact with treated wood

组别	金属腐蚀率/(mm·a ⁻¹)			
	Q235A 钢	红铜	热镀锌钢	304 不锈钢
CuEA	0.23	0.00	0.28	0.00
DDAC	0.32	0.01	0.18	0.00
MEA	0.51	0.00	0.49	0.00

表 1 显示,单组分溶液处理的南方松,对红铜和 304 不锈钢的腐蚀性极小,对 Q235A 钢和热镀锌钢有较强的腐蚀性,其中 MEA 处理材的金属腐蚀率最高。CuEA、MEA 对红铜的腐蚀,主要是通过乙醇胺的溶解作用导致,但在 CuEA、MEA 处理的南方松中,由于反应环境的变化,使溶解反应不能顺利进行。

CuEA 处理材中的胺成分(MEA),部分与木材组分反应生成稳定、不溶的铜-乙醇胺化合物,部分挥发后产生氨水,腐蚀金属,而铜则在木材中形成不溶于水的铜盐^[5],和 MEA 处理材相比,CuEA 处理材对 Q235A 钢和热镀锌钢的腐蚀性相对较小。

DDAC 可单独通过离子交换固着在细胞壁上,在木材中的固着性较好^[6],氯离子的含量较少,因此 DDAC 处理材对金属的腐蚀性较 MEA 处理材弱。

在前期研究中,CuEA、MEA 对 Q235A 钢、热镀锌钢的腐蚀性较小,对红铜的腐蚀性较大,而 DDAC 对 Q235A 钢和热镀锌钢腐蚀性较大^[4],与单组份溶液处理南方松对金属的腐蚀性相比,有明显差异。可能是由于单组份溶液与木材组分发生了反应,以及腐蚀环境变化等原因所致。

2.2 ACQ 处理南方松的金属腐蚀性

经不同配比 ACQ 浸渍的南方松的金属腐蚀率,及方差分析见表 2、3。

由表 2 可知,经 ACQ 处理的南方松对 Q235A 钢和热镀锌钢的腐蚀性较大,对红铜的腐蚀性很小,对 304 不锈钢基本没有腐蚀性。因此,当要求金属的使用寿命较长时,红铜和 304 不锈钢更适用于与 ACQ 处理材接触的场所。此外,热镀锌钢的腐蚀率低于 Q235A 钢,说明镀锌层能起到保护金属的作用。

表 3 显示,CuO 的质量分数是影响 ACQ 处理南方松对 Q235A 钢和热镀锌钢腐蚀性的显著因素。首先,ACQ 防腐剂腐蚀金属的阴极反应为铜离子的减少,铜离子的质量分数对 Q235A 钢的耐腐蚀性存在负面影响^[2,7-8]。其次,由于木材中可发生固着反应的场所有限,ACQ 防腐剂中各组分的固着率,会随着处

表 2 ACQ 处理南方松木材的金属腐蚀率

Tab. 2 Corrosion rate of different metals when in contact with southern pine treated with different ACQ preservative formulations

组别	$w(\text{CuO})/\%$	$m(\text{CuO}) : m(\text{DDAC})$	$m(\text{CuO}) : m(\text{MEA})$	腐蚀率/($\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$)			
				Q235A 钢(S1)	热镀锌钢(S2)	红铜	304 不锈钢
1	0.34	1.5 : 1	1 : 2.5	0.15	0.17	0.01	0
2	0.34	2.0 : 1	1 : 2.7	0.40	0.29	0.01	0
3	0.34	2.5 : 1	1 : 3.0	0.29	0.15	0.02	0
4	0.53	1.5 : 1	1 : 2.7	0.30	0.21	0.01	0
5	0.53	2.0 : 1	1 : 3.0	0.45	0.36	0.02	0
6	0.53	2.5 : 1	1 : 2.5	0.27	0.24	0.01	0
7	0.79	1.5 : 1	1 : 3.0	0.92	0.47	0.02	0
8	0.79	2.0 : 1	1 : 2.5	0.50	0.47	0.01	0
9	0.79	2.5 : 1	1 : 2.7	0.54	0.33	0	0
R_{S1}	0.373	0.090	0.246				
R_{S2}	0.220	0.133	0.056				

表 3 ACQ 处理南方松对 Q235A 钢、热镀锌钢腐蚀性影响的方差分析

Tab. 3 Influence of ACQ treated southern pine on Q235A steel and hot zinc galvanized steel

材料	变异因素	平方和	自由度	均方差	F 值	F_{α}	显著水平
Q235A 钢	$w(\text{CuO})$	0.241	2	0.121	7.303	$F_{0.05}=6.94$	*
	$m(\text{CuO}) : m(\text{DDAC})$	0.015	2	0.008	0.455	$F_{0.01}=18.00$	
	$m(\text{CuO}) : m(\text{MEA})$	0.092	2	0.046	2.778		
热镀锌钢	$w(\text{CuO})$	0.076	2	0.038	16.889	$F_{0.05}=6.94$	*
	$m(\text{CuO}) : m(\text{DDAC})$	0.028	2	0.014	6.222	$F_{0.01}=18.00$	
	$m(\text{CuO}) : m(\text{MEA})$	0.004	2	0.002	0.889		

理溶液质量分数的增加而有所下降^[5]。CuO 的质量分数较高时,ACQ 中各组分的固着率下降,从而增强了 ACQ 防腐处理材对金属的腐蚀性。

表 3 还表明,在本试验范围内,CuO 与其他组分的质量比,对处理材的金属腐蚀性均无显著影响。改变 CuO 与其他组分的质量比,会导致处理材中的产物不同,或某种成分过量。可能是因为 DDAC 处理材对 Q235A 钢和热镀锌钢的金属腐蚀率与 CuEA 处理材较接近, $m(\text{CuO}) : m(\text{DDAC})$ 对处理材的金属腐蚀性影响不大。虽然 MEA 处理材的金属腐蚀率明显高于 CuEA 处理材,但是由于本试验设定的铜胺质量比差别不大,因此其影响也不显著。

3 结论

1) 由于 ACQ 溶液与木材组分的反应复杂,以及腐蚀环境的变化,ACQ 处理材与 ACQ 防腐剂溶液对金属的腐蚀性没有相关性。

2) ACQ 处理材对 Q235A 钢和热镀锌钢的腐蚀性较大,对红铜和 304 不锈钢基本没有腐蚀性。红铜和 304 不锈钢适用于与 ACQ 处理材接触的场所。

3) CuO 的质量分数是影响 ACQ 处理材对 Q235A 钢和热镀锌钢腐蚀的显著因素。

参考文献:

[1] Baker A J. Corrosion of metals in preservative-treated wood[R]. Madison: Wood protection techniques and the use of treated wood in construction, 1987: 99-101.

[2] Zelinka S L, Rammer D R, Stone D S, et al. Direct current testing to measure corrosiveness of wood preservatives[J]. Corrosion Science, 2007, 49(3): 1673-1685.

[3] Kear G, Wu H Z, Jones M S. Corrosion of ferrous- and zinc-based materials in CCA, ACQ and CuAz timber preservative aqueous solutions[J]. Materials and Structures, 2008, 41(8): 1405-1417.

[4] 高巍,曹金珍. ACQ 各组分对金属腐蚀性的影响[J]. 木材工业, 2010, 24(3): 41-43.

[5] 于丽丽,曹金珍. CCA、ACQ 防腐剂在处理材中的固着机理[C]//广州:木材保护技术发展及产品质量控制研讨会, 2009: 46-49.

[6] 陈人望,李惠明. 铜氨(胺)季铵盐(ACQ)木材防腐性能试验分析[C]//广州:木材保护技术发展及产品质量控制研讨会, 2009: 20-25.

[7] Zelinka S L, Rammer D R, Stone D S. Electrochemical corrosion testing of fasteners in extracts of treated wood[J]. Corrosion science, 2008, 50(5): 1251-1257.

[8] Kear G, Wu H Z, Jones M S. Weight loss of fastener materials corrosion in contact with timbers treated with copper azole and alkaline copper quaternary compounds[J]. Corrosion Science, 2009, 51(2): 252-262.

(责任编辑 姜 征、张一萍)